

Energieautarke Sensoren zur Erfassung von Temperatur-Zeit-Integralen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur
(Dr.-Ing.) vorgelegt von

Dipl.-Ing. Mike Schneider
geboren am 09. Juli 1981
in Nordhausen

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. M. Hoffmann TU Ilmenau
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Schumacher TU Ilmenau
Prof. Dr.-Ing. habil. G. Gerlach TU Dresden

Tag der Einreichung: 09.10.2015
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.06.2016

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen meinen Kollegen am Institut für Mikro- und Nanotechnologien IMN - Macro Nano bedanken, die mich bei der technologischen Umsetzung der Arbeit unterstützt haben, allen voran Eric Markweg, ohne dessen beratende und praktische Unterstützung die finale Phase des zugehörigen Projektes wohl nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin möchte ich Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Hoffmann als Erstgutachter und Doktorvater dieser Arbeit für sein entgegengebrachtes Vertrauen und die damit verbundenen Freiräume danken, die ich leider erst viel zu spät zu schätzen wusste, sowie Prof. Dr. Jörg Schumacher für die Diskussionen und Empfehlungen rund um die Lösung der hier vorgestellten partiellen Differentialgleichungen.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und Freunden, die in der Vergangenheit nicht nur meine häufige geistige und körperliche Abwesenheit akzeptiert haben, sondern mir auch jederzeit Verständnis und Vertrauen in die Fertigstellung dieser Arbeit entgegenbrachten.

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Sensorkonzeptes zur Überwachung von Temperatur-Zeit-Integralen, wie sie beispielsweise bei gekühlter Lagerung von Lebensmitteln oder der Sterilisation von Pharmaprodukten eine Rolle spielen. Im Fokus standen dabei die Anforderungen, welche sich aus der technologischen Umsetzung, Logistik, Produktsicherheit oder den Bedürfnissen des Verbrauchers ergeben. Um dem gerecht zu werden, wurde während des gesamten Entwicklungsprozesses eine Integration direkt in den Herstellungsprozess des Packstoffes, sowie die Anbindung an einen RFID-Transponder vorgesehen und berücksichtigt. Auf diese Weise sollen Konzepte dieser Art kostengünstig und sicher auf Item-Level, d.h. In einzelnen Produkten zur Anwendung kommen.

Hierfür wurden verschiedene temperaturgesteuerte physikalische Konzepte wie die Diffusion von Flüssigkeiten in Polymere, Quervernetzung von Polymeren und Kapillareffekte untersucht und deren Umsetzbarkeit bewertet. Der Kapillareffekt erwies sich dabei als die Variante mit dem größten Potential hinsichtlich Einstellbarkeit auf verschiedene Szenarien. Der Kriechvorgang in einer Flüssigkeit mit temperaturabhängiger Viskosität wurde mittels vereinfachter Navier-Stokes-Gleichung für rechteckige Querschnitte wie sie mit planaren Herstellungstechniken hergestellt werden können, analytisch modelliert. Die Herausforderung lag hierbei im Gegensatz zum stationären Zustand auf der Beibehaltung der zeitlichen Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit. Aus dem Modell konnten so die für den Kriechprozess entscheidenden geometrischen und stofflichen Parameter bestimmt werden, welche die Kriechgeschwindigkeit beeinflussen. Damit ist es möglich Designrichtlinien hinsichtlich Materialauswahl und Geometrie für die jeweiligen Anwendungen abzuleiten.

Abschließend wurde ein Demonstrator aufgebaut, der die Auswertung des Kriechvorgangs eines leitenden Wachses an definierten Stellen durch resistive Messung ermöglicht und gleichzeitig modular mit einem RFID-Transponder verbunden werden kann. Für den Aufbau wurde dabei ein Polymer als Träger für die Kanalstrukturen gewählt um so die Übertragbarkeit in den Herstellungsprozess von Verpackungsmaterialien zu demonstrieren.

Abstract

The following work is aiming the development of a sensor concept for monitoring time temperature integrals which play a major role in cold chain management of food or sterilization of pharmacy products. Therefore priority was set on the restrictions coming from technological transfer, logistics, product safety and the needs of potential customers. In order to fulfil those conditions, the whole development process was targeting a future implementation into the manufacturing process of the package material it self, as well as a combination with a RFID transponder. In this manner the concepts should be implemented an affordable and safe way within the products on item level, which means inside the single packages.

Different physical concepts like diffusion of fluids in polymeric materials, cross link of epoxy resins and capillary effects were investigated for their feasibility. Though capillary effects showed the highest potential regarding adaptivity for different scenarios. The movement of a fluid with temperature depending viscosity was analytically modelled with a simplified Navier-Stokes-Equation for rectangular cross sections, as they are commonly used in planar production methods. Different to common steady state models the challenge here was to keep the time dependent velocity of the fluid. This way it was possible to identify the main geometrical and material parameters for the flow, which are significantly influencing the corresponding velocity. As a result of this modelling procedure it is possible to find design rules.

At the end a demonstrator was realized allowing the evaluation of a flow of a conductive wax at predefined points inside the channel due to resistive measurement and the capability of a modular combination with a RFID transponder. Therefore polymeric materials were used in order to proof the portability to the production process of packaging material.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel der Arbeit	3
2	Integration von RFID Technologie und Sensorik in Packstoffe	5
2.1	Anforderungen an Funktionalität und technologische Umsetzung	5
2.2	Wirtschaftliche Aspekte beim Einsatz in Packstoffen einzeln verpackter Waren .	7
2.3	Schwerpunkte aus Sicht der Verbraucher	8
3	Stand der Technik im Bereich RFID und Temperatur-Zeit-Integratoren in Verpackungen	9
3.1	Einsatz von RFID Systemen zur Überwachung von Pharma- und Lebensmittelverpackungen	9
3.1.1	Funktion und Einteilung von RFID-Systemen	9
3.1.2	Kombinierte RFID-Sensor-Systeme zur Temperatur-Zeit-Überwachung .	11
3.2	Optische Temperatur-Zeit-Integratoren für die Lebensmittelüberwachung	13
3.2.1	Verfall von Lebensmitteln im Zusammenhang mit der Arrhenius Gleichung	13
3.2.2	Entwicklungen im Bereich optischer TTIs	14
4	Konzeption eines energieautarken Temperatur-Zeit-Integrators	17
4.1	Wirkprinzip eines passiven Sensors zur Temperatur-Zeit-Integration	18
4.2	Polymerisation von Epoxidharz	19
4.3	Polymere Diffusionsbarriere mit temperaturabhängiger Durchlässigkeit	21
4.3.1	Funktionsprinzip des permeationsbasierten Sensorelementes	21
4.3.2	Sorption	23
4.3.3	Diffusion	24
4.4	Befüllen einer Kanalstruktur durch Kapillarkräfte	25
4.4.1	Funktionsprinzip eines Sensorelementes basierend auf der Kapillarkraft	25
4.4.2	Theoretische Grundlagen der Kriechvorgänge in Kapillaren	26
5	Entwurf eines energieautarken Sensorelements zur Temperatur-Zeit-Integration basierend auf Kapillarkräften	29
5.1	Grundlagen der analytischen Modellbildung	29
5.1.1	Oberflächen- und Grenzflächeneffekte	29

5.1.2	Herleitung der Kapillarkraft	32
5.1.3	Einfluss der Gewichtskraft auf kapillare Mikrosysteme	34
5.1.4	Berechnung der Fließgeschwindigkeit mittels Navier-Stokes-Gleichung	35
5.2	Vereinfachte analytische Modelle für verschiedene Querschnitte	36
5.2.1	Ansatz für kreisförmige Querschnitte	36
5.2.2	Vereinfachter Ansatz für rechteckige Querschnitte	38
5.3	Analytische Modellbildung rechteckiger Kanäle unter Berücksichtigung von Geschwindigkeitsprofil und Geometrie des Meniskus	40
5.3.1	Bestimmung des Druckgradienten der Kapillarkraft in einem quadratischen Querschnitt	41
5.3.2	Bestimmung des Maximaldruckes p_k	43
5.3.3	Erweiterung des Modells auf rechteckige Querschnitte	48
5.3.4	Analytische Lösung der vereinfachten Navier-Stokes-Gleichung für quadratische und rechteckige Kanäle	51
6	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der stofflichen Größen	61
6.1	Temperaturabhängigkeit der Dichte	61
6.2	Temperaturabhängigkeit der Viskosität	64
6.3	Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels	67
6.4	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	71
6.5	Kriechversuche bei verschiedenen Temperaturen	72
7	Validierung des analytischen Modells	77
7.1	Vergleich des Einflusses der Geometrie auf die Fließgeschwindigkeiten	77
7.2	Vergleich des Einflusses der stofflichen Größen auf die Fließgeschwindigkeiten	82
7.2.1	Einfluss des Kontaktwinkels auf den Weg-Zeit-Verlauf	82
7.2.2	Einfluss der Dichte auf den Weg-Zeit-Verlauf	86
7.2.3	Einfluss der dynamischen Viskosität auf den Weg-Zeit-Verlauf	86
7.2.4	Einfluss der Oberflächenspannung auf den Weg-Zeit-Verlauf	87
8	Demonstratoraufbau im Rahmen des Projektes SmartPack	89
8.1	Modulare Umsetzung von Sensor und RFID-Reader	89
8.2	Materialauswahl und Vorversuche zum Aufbau des Demonstrators	90
8.3	Umsetzung der Schnittstelle mit RFID-Transponder	96
9	Auswertung des Modells zur Temperatur-Zeit-Integration	99
10	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen	107
	Anhang	

A Messungen	109
Literaturverzeichnis	115

1 Einleitung

1.1 Motivation

Im Zuge zunehmender Globalisierung und des Ausbaus der Infrastruktur werden Lebensmittel über immer weitere Distanzen transportiert. Sei es nun um, wie im Falle der Nordseekrabben, die Verarbeitung auf Billiglohnländer wie Marokko zu verlagern oder um saisonbedingte Lücken in der Versorgung mit Frischobst durch beispielsweise Orangen aus mediterranen Regionen zu schließen. Einhergehend mit dem logistischen Aufwand, der Koordination von kurzen Wegen und geringen Kosten, stellt sich die Frage nach der Haltbarkeit, der Verlängerung eben dieser und der Überwachung zur Einhaltung entsprechender Maßnahmen.

Eben diese Überwachung kann bei der Anzahl verderblicher oder medizinischer Güter unmöglich flächendeckend erfolgen. Die Koordination der Lebensmittelkontrollen wird in Deutschland durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit geregelt ([BVL11]). Die Kontrollen selbst sind dabei Aufgabe der Bundesländer. Dabei werden Betriebe, welche Lebensmittel, Bedarfsgegenstände oder Kosmetika herstellen, in regelmäßigen Abständen kontrolliert, wobei die Häufigkeit von den Länderministerien für Verbraucherschutz beziehungsweise Ernährung festgelegt wird. Der Turnus hängt dabei von verschiedenen Faktoren wie beispielsweise Erfahrungen mit Eigenkontrolle, Produktionshygiene oder im Vorfeld aufgetretenen Verstößen ab. Ziel ist dabei, mögliche Risiken für den Verbraucher durch unerwünschte Stoffe wie Schwermetalle, Mykotoxine, Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, etc. zu identifizieren und gegebenenfalls aus dem Warenumlauf zu entfernen. Eine lückenlose Kontrolle einzelner Risikofaktoren ist aufgrund des Untersuchungsaufwandes allerdings ausgeschlossen. Eine Planung für die Jahre 2011 bis 2015 sieht im Bereich Lebensmittel insgesamt 9000 Untersuchungen vor.

Durch gezielten Einsatz von Sensorik in Verpackungen ist es möglich neben den umfassenden Untersuchungen einzelne Faktoren wie das Temperatur-Zeit-Integral als Indikator für Frische permanent zu überwachen und damit eine ergänzende Sicherheitsmaßnahme einzuführen.

Sobald pflanzliche oder tierische Lebensmittel hergestellt beziehungsweise zubereitet werden und nicht mehr durch ein funktionierendes Immunsystem geschützt werden, beginnt der Zerfall der Lebensmittel durch Mikroorganismen in Form von Verwesung oder Fäulnis. Die Folgen für das Produkt und damit den Verbraucher reichen vom Verlust von Vitaminen oder Nährstoffen über die Ungenießbarkeit bis hin zur Gefahr der Lebensmittelvergiftung. Ausschlaggebend für das Wachstum von Mikroorganismen, die den Zerfall bewirken, ist neben

der zum Teil unvermeidbaren Feuchtigkeit auch die Umgebungstemperatur und die Zeit, in der ein verderbliches Produkt der Temperatur ausgesetzt ist, das sogenannte Temperatur-Zeit-Integral (Time-Temperature-Integral beziehungsweise TTI), welches unter anderem die Qualität einer Kühlkette bestimmt. Der Zerfall von organischen Produkten wie Lebensmitteln wird nicht zwingend durch ein kurzes Überschreiten einer Maximaltemperatur bestimmt, vielmehr durch längeres Lagern bei einer geringfügig höheren Temperatur als vorgesehen, da das Wachstum der im Produkt enthaltenen Mikroorganismen einer Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, wie sie eine Vielzahl chemischer Prozesse steuert.

Diese integrale Größe spielt im Bereich der Verpackung von leicht verderblichen Waren eine entscheidende Rolle. Neben der Lagerung und dem Transport ist das Temperatur-Zeit-Integral auch von Bedeutung, um Produkte nach dem Verpacken von Keimen zu befreien. Hierbei werden diese durch Sterilisation konserviert, um die Haltbarkeit der Waren über lange Zeiträume zu garantieren. Dabei muss eine kritische, für die entsprechenden Organismen tödliche Temperatur erreicht und über einen definierten Zeitraum gehalten werden, um zu gewährleisten, dass die verpackten Produkte komplett durcherhitzt werden.

Um leicht verderbliche Ware wie Obst oder Fleisch über lange Transportwege frisch zu halten und die Ausbreitung beziehungsweise das Wachstum von Mikroorganismen zu vermeiden, werden die Produkte stark gekühlt gelagert und transportiert. Als Vorgabe für den Konsumenten sind daher Verpackungen immer mit einem Mindesthaltbarkeitsdatum in Verbindung mit einer maximalen Temperatur versehen, bei denen das Produkt gelagert werden muss. Unter Berücksichtigungen eines Sicherheitsfaktors und der Annahme, dass dem berechneten Datum ein Worst-Case-Szenario zugrunde liegt, muss bisher in Kauf genommen werden, dass noch haltbare Lebensmittel aufgrund dieses aufgedruckten Datums entsorgt werden, da das Temperatur-Zeit-Integral des Produktes nicht direkt am Produkt erfasst werden kann. Diese Vorgehensweise ist jedoch weder aus ethischer, noch aus wirtschaftlicher Sicht in der heutigen Zeit tragbar und macht die Entwicklung und Einführung sogenannter intelligenter Verpackungen notwendig.

Die Intelligenz dieser Verpackungen ist dabei die Nutzung von Sensoren und Speichermedien, welche Informationen über den Zustand des Inhaltes oder Transportbedingungen wie beispielsweise Temperatur, Beschleunigungen oder Stöße liefern und diese dem Verbraucher zur Verfügung stellen. Für die kontaktlose Kommunikation eines solchen Aufbaus mit der Umgebung wurden in der Vergangenheit sogenannte Smart Label oder RFID-Label entwickelt, welche mit dem Prinzip der Radio Frequency Identification (RFID) aktiviert und ausgelesen werden.

Ereignisse wie die sogenannten Gammelfleischskandale in den vergangenen Jahren machen jedoch deutlich, dass eine Lösung durch Etiketten keine ausreichende Sicherheit gegen Fälschung ermöglicht. Die aufgeklebten Label können ebenso wie im Falle der Gammelfleisch-Vorkommnisse von der Verpackung entfernt und durch neue ersetzt werden. Weiterhin besteht

ein Smart Label zum derzeitigen Stand der Technik aus mehreren Schichten und benötigt eine Aufbau- und Verbindungstechnik, welche einen Einsatz für Einzelprodukte im Lebensmittelbereich zu kostenintensiv macht. Um eine Anwendung für das sogenannte Item-Level-Tagging, also das Ausstatten einzelner Verpackungen anstelle von beispielsweise Paletten zu ermöglichen, muss sowohl die Wertschöpfungskette reduziert, als auch eine erhöhte Sicherheit gegen Fälschung erreicht werden.

Parallel zu den Entwicklungen im Bereich der RFID-Technologie wird an Indikatoren gearbeitet, welche sich bei zu hohen Lagertemperaturen entsprechend schnell verfärben und dem Kunden so optisch die Information geben in welchem Zustand sich ein Produkt befindet. Dabei wird ein Aufkleber auf der Verpackung aufgebracht, welcher bedingt durch eine chemische Reaktion einen Farbumschlag analog dem Verfall des Lebensmittels in der Verpackung zeigt. Hierbei ist es notwendig, dass der chemische Prozess für den Farbumschlag an die Reaktionsgeschwindigkeit des chemischen Zerfallsprozesses des jeweiligen Lebensmittels angepasst wird, was einen enormen Entwicklungsaufwand zur Anpassung an die jeweiligen Lebensdauern mit sich bringt.

Eine konsequente Weiterentwicklung im Bereich der Sicherheit und Logistik bei Packstoffen stellt nun die Integration von TTI-Sensoren mit RFID Komponenten direkt in den Packstoff dar. Neben den erwähnten Vorteilen, die sich aus dieser Verbindung ergeben, entspricht ein solcher Ansatz dem Gedanken, der derzeit unter den Stichworten *Internet of Things* zusammengefasst wird, also der Vernetzung und Kommunikation von Gegenständen ohne separaten Rechner

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist nun die logistischen Möglichkeiten der RFID-Technologie mit Konzepten zur Sensorik im Bereich Temperatur-Zeit-Integration zu verbinden. Dabei werden Anforderungen für den Einsatz von RFID-Technologie in Verbindung mit Sensorik im Packstoff analysiert und bewertet. Gleichzeitig werden technologische und kommerzielle Restriktionen besprochen und die Bedürfnisse potentieller Kunden untersucht, um so einen ganzheitlichen Ansatz für ein Produkt zu ermitteln, welches einem intelligenten Packstoff zugrunde liegt, der logistische und sicherheitsrelevante Aspekte im Bezug auf sensible Produkte wie Lebensmittel oder pharmazeutische Produkte berücksichtigt. Im Folgenden werden die Anforderungen daher in wirtschaftliche, technologische und verbraucherrelevante Punkte unterteilt und in einem ersten Schritt getrennt betrachtet, um daraus die Rahmenbedingungen für mögliche Sensoranwendungen auf Item-Level zu ermitteln. In einer Recherche zum Stand der Technik in den beiden Bereichen RFID-Technologie und Temperatur-Zeit-Integration werden die aktuellen technischen Möglichkeiten und Produkte auf dem Markt vorgestellt und deren Eigenschaften erläutert.

Aufbauend auf der Analyse des Standes der Technik wird im anschließenden Entwicklungsprozess ein abstrahiertes Funktionsprinzip entwickelt, um die Ergebnisse der Anforderungsanalyse

in einem technischen Konzept zusammen zu führen. Aus dem abstrahierten Funktionsprinzip werden die technischen Möglichkeiten zur Umsetzung ermittelt und deren Vor- und Nachteile dargestellt, um so das am besten an die Anforderungen angepasste System weiter zu entwickeln.

Das anschließende Modell des Systems hat den Anspruch die mathematische Simulation weitestgehend analytisch zu lösen, um so die funktionsrelevanten und für das Prinzip ausschlaggebenden stofflichen und geometrischen Parameter zu identifizieren. Diese Parameter bilden bei der technischen Umsetzung Designgrößen, um einen Sensor an eine konkrete Randbedingung anzupassen.

Parallel zur analytischen Modellierung des Systems werden Materialien zur Umsetzung recherchiert und deren Verhalten bei Temperaturänderung analysiert. Im Folgenden kann so ein Vergleich zwischen analytischen Einflüssen der geometrischen beziehungsweise stofflichen Größen mit den realen Änderungen der stofflichen Größen bei Temperaturänderungen gezogen werden. Auf diese Weise werden die realen Einflüsse verschiedener Größen bei Temperaturänderungen auf das System dargestellt und untersucht. Für die Analyse des Temperaturverhaltens der stofflichen Parameter wird ein Messaufbau in einer Klimakammer konzipiert und aufgebaut, um so das Verhalten der ausgewählten Stoffe bei verschiedenen Temperaturen zu simulieren. Eine vollständige Temperierung des Messaufbaus ermöglicht dabei ohne lokale Temperaturunterschiede das Verhalten der Materialien zu analysieren.

Abschließend wird ein erster modularer Demonstrator vorgestellt, bestehend aus Sensorelement, RFID-Tag und den notwendigen Schnittstellen, um die Daten des Sensorelementes auszulesen, der in Zusammenarbeit mit *NXP Semiconductors Germany* und *ALCAN Packaging Singen* entwickelt wurde. Dabei werden Materialpaarungen verwendet, die sowohl die Transparenz der Funktion ermöglichen als auch Analogien mit Materialien erlauben, die zukünftig in Packstoffen Anwendung finden können.

2 Integration von RFID Technologie und Sensorik in Packstoffe

Für einen Sensor, welcher in Verpackungen eingesetzt wird und in Verbindung mit RFID-Technologie arbeiten soll, ist es notwendig die Vielzahl von Rahmenbedingungen, welche sich für den Einsatz im Lebensmittelbereich ergeben, zu erfassen. Entscheidend hierbei ist neben der eigentlichen Funktion und dem Ziel der Sicherheit für den Anwender auch eine wirtschaftlich und technologisch sinnvolle und realisierbare Lösung. Zur Erfassung aller Restriktionen aus den verschiedenen Bereichen kann eine Gliederung in drei Themenbereiche vorgenommen werden, die Anforderungen an Funktionalität und technologische Umsetzung, wirtschaftliche Aspekte und die Bedürfnisse des Verbrauchers. Dabei gibt es zwischen den einzelnen Bereichen jedoch durchaus Überschneidungen.

2.1 Anforderungen an Funktionalität und technologische Umsetzung

Der Einsatzbereich von Sensoren zur Temperatur-Zeit-Integration ist die Packstoffindustrie. Mit dem Ziel, die Sensorik in den Herstellungsprozess des Packstoffes einzubinden, ergeben sich auch die entsprechenden mechanischen und thermischen Belastungen auf die Komponenten. Üblicherweise werden Materialien zur Packstoffherstellung mit Geschwindigkeiten von etwa $200 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ auf Rollen auf- oder abgewickelt [Men08]. Bei den entsprechenden Auf- und Abwickelschritten kommt es zu mechanischen Belastungen wie Schwingungen oder Biegung um die jeweiligen Rollen. Außerdem besteht das Risiko einer Druckbelastung bei mehrlagigen Rollen. Dazwischen wird der Packstoff beispielsweise durch Lackieren oder Prägen weiter bearbeitet, was wiederum zu thermischen Belastungen eines potentiellen Sensors führt. Die dabei wirkenden Temperaturen können während eines Lackierschrittes bis zu 250°C erreichen. Aus den genannten Gegebenheiten ergeben sich zwei Alternativen für die geometrisch stofflichen Parameter des Systems. Entweder die räumlichen Abmessungen des Sensors sind hinreichend klein oder die gesamte Anordnung ist ähnlich flexibel wie der Packstoff selbst, um so punktuelle Belastungen oder Spannungen durch Deformation wie in Abbildung 2.1 dargestellt zu vermeiden. Neben den Belastungen auf die Sensoren kann bei Auf- und Abrollvorgängen mit hohen Geschwindigkeiten jede Unebenheit im Mikrometerbereich bereits zu einem Versatz der einzelnen Lagen kommen und damit zu fehlerhaftem Aufwickeln der Rollen.

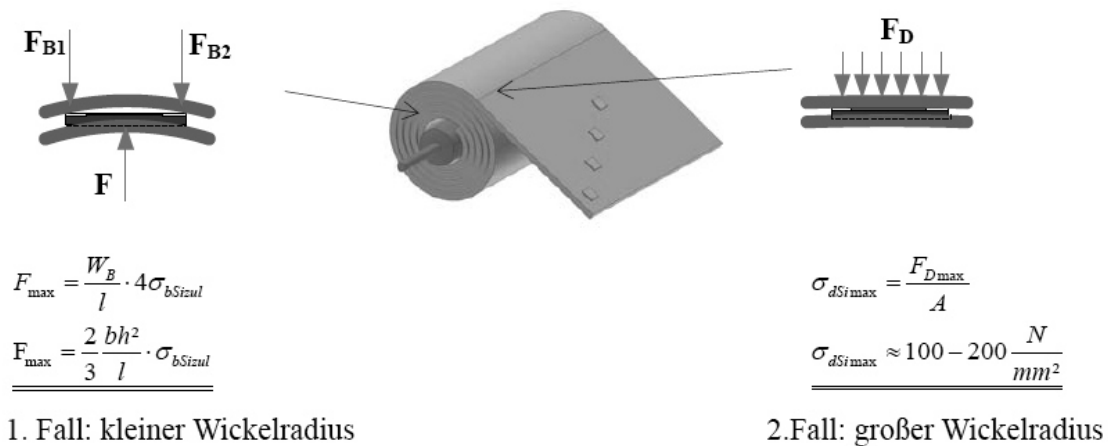


Abbildung 2.1: Mechanische und thermische Belastungen bei Auf- und Abwickelprozessen

Weiterhin ist mit der Einschränkung der geometrischen Abmaße der Verzicht auf elektronische Komponenten sinnvoll beziehungsweise notwendig. Betroffen sind davon Komponenten wie Mikroprozessoren oder Speichereinheiten. Damit verbunden ergibt sich die Forderung, dass der Sensor selbst durch Funktionenintegration das Temperatur-Zeit-Integral als Größe erfasst.

Die eigentliche Sensorfunktion darf von dem Herstellungsprozess der Verpackung und der Integration des Sensorelements nicht beeinflusst werden. Um das zu gewährleisten muss eine Aktivierung der Funktion vorgesehen werden, die es ermöglicht den Sensor gezielt nach dem Befüllen oder vor dem Sterilisieren der Packungen in Betrieb zu nehmen. Speziell im Zusammenhang mit Temperatur-Zeit-Integratoren zur Kühlkettenüberwachung ist dies notwendig, da sonst schon die leere Verpackung beziehungsweise die Rollenware gekühlt werden müsste.

Da das Ziel der Entwicklung im Bereich des Niedrig-Kosten-Sektors liegt, muss eine Auswertung des aufgenommenen Wertes mit einfachsten Mitteln möglich sein. Zusammen mit den Gegebenheiten einer RFID-Schnittstelle ist nur ein elektrisches Signal in Form eines ohmschen Widerstandes oder einer Kapazität sinnvoll. Ziel ist dabei, eine elektrische Größe analog oder in diskreten Schritten auszulesen und mittels RFID-Reader zu interpretieren. Für die vorliegenden Anwendungen ist eine „Ja-Nein-Entscheidung“ für den Verbraucher ausreichend.

Für den Sicherheitsanspruch an den Sensor muss neben der Integrierbarkeit in den Packstoff ein Rücksetzen des aufgenommenen Wertes durch Manipulation oder Umgebungseinflüsse ausgeschlossen werden. Die Funktion muss in einem gewissen Rahmen irreversibel sein.

2.2 Wirtschaftliche Aspekte beim Einsatz in Packstoffen einzeln verpackter Waren aus Sicht der Hersteller

Die bisherigen Methoden zur logistischen Überwachung sind die genannte Smart-Label-Technologie oder Printmedien wie der klassische und der zweidimensionale Barcode. Eine RFID-Anwendung mit Sensorik muss aus wirtschaftlicher Sicht die Vorteile eines Smart Labels mit den geringen Kosten eines gedruckten Barcodes verbinden, um so die Wertschöpfungskette zu verkürzen und damit den Endpreis für Verbraucher gering zu halten, ohne die Gewinnspanne ebenfalls zu verkürzen. Um einen Aufpreis durch die steigenden Herstellungskosten zu kompensieren, wird die Logistikkomponente durch Sensorik erweitert und ermöglicht damit eine verbesserte Erkennung falsch gelagerter und damit potentiell verdorbener Waren. Damit verbunden kann die Anzahl weggeworfener Lebensmittel, welche theoretisch noch verwertbar sind, reduziert werden. Das angestrebte Preisniveau für einen RFID Transponder liegt laut [EM06] unter 0,05 €.

Trotz des Mehrwertes und der damit verbundenen geringeren Anzahl entsorgter, möglicherweise noch verwertbarer Produkte ist bei der Herstellung eine Kostenreduzierung notwendig, um die Möglichkeit einer Anwendung für günstige Einzelprodukte zu wahren. Hierfür ist eine Integration der Anordnung in die Verpackung selbst zum Teil von Vorteil. Die Kosten für die eigentliche Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) von elektronischen Komponenten ist der kritische Faktor bei deren Herstellung. Einzelne Chips und Schaltkreise für RFID Technologie können in sogenannter Batchtechnologie, also in sehr großen Stückzahlen, hergestellt werden und spielen daher mit ihren Einzelkosten meist keine entscheidende Rolle. Anders verhält sich das bei der AVT der einzelnen Komponenten. Hier müssen einzelne mikrotechnische Bauteile mit Abmessungen im Mikrometerbereich makroskopisch positioniert und montiert werden, da die Antenne aufgrund ihrer Empfangsleistung nicht in der gleichen Dimension gefertigt werden kann. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2.2. Für die Herstellung eines solchen Labels werden RFID

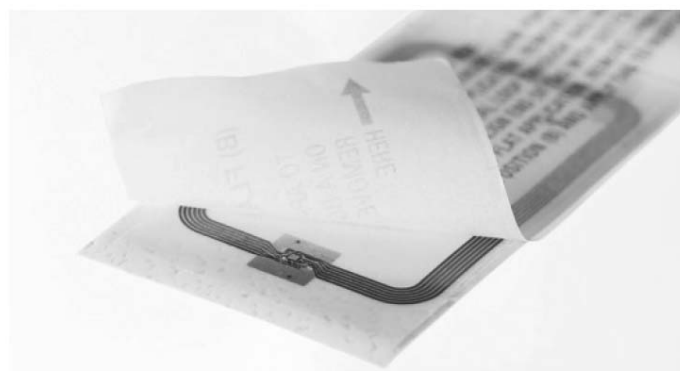


Abbildung 2.2: Klassischer Aufbau eines Smart Label aus [EM06] der Firma NXP Semiconductors

Komponenten auf einem Träger aufgebracht und abschließend abgedeckt. Diese Einzelschritte

müssen für eine drastische Kostenreduzierung und um sich die Option des Item Level Taggings offen zu halten in den Herstellungsprozess des Packstoffes integriert werden.

2.3 Schwerpunkte aus Sicht der Verbraucher

Werden zusätzliche Funktionen in Produkte verbaut, die in direkten Kontakt mit dem Kunden kommen, speziell im Bereich Lebensmittel und Pharmazie, müssen bestimmte Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Entscheidend dabei ist, dass bei der Bestimmung des Integrals keinerlei Stoffe verwendet oder produziert werden, welche mit dem Inhalt wechselwirken und damit erneute Gefahr für den Verbraucher darstellen können. Ebenso muss gewährleistet werden, dass selbst bei Beschädigung der Verpackung und des Sensors oder Verschlucken der Anordnung keinerlei Gefahr besteht, was Energiespeicher wie Batterien oder die Anwendung von Mikrobrennstoffzellen von vornherein ausschließt.

Das letztendliche Auslesen der Sensoren muss jederzeit mit einem handelsüblichen Lesegerät möglich sein und auch für Verbraucher ohne tiefgreifendes technisches Verständnis ersichtlich. Zu bevorzugen ist hierbei ein System, welches anhand der Lagerbedingungen eine Art Echtzeitverfallsdatum in Verbindung mit einer Art Frühwarnsystem ausgibt oder zumindest die erwähnte „Ja-Nein-Entscheidung“. Hierbei entstehen neue Fragestellungen bezüglich der Wahl einer geeigneten Schnittstelle und dem zugehörigen Standard.

3 Stand der Technik im Bereich RFID und Temperatur-Zeit-Integratoren in Verpackungen

Der folgende Abschnitt stellt überblicksartig die Entwicklung von RFID Technologien bis zum heutigen Stand dar. Die dafür verwendeten und zusammengefassten Literaturquellen sind [Fin08] und [Leu04].

3.1 Einsatz von RFID Systemen zur Überwachung von Pharma- und Lebensmittelverpackungen

3.1.1 Funktion und Einteilung von RFID-Systemen

Der Begriff Radio Frequency Identification beschreibt ein kontaktloses System zur Datenübertragung zwischen einem Lesegerät (im Folgenden *Reader* genannt), welches zugleich als Transmitter arbeitet, und einem Datenträger (im Folgenden *Transponder* genannt). Der prinzipielle Aufbau eines solchen Systems ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Hierbei wird mit dem

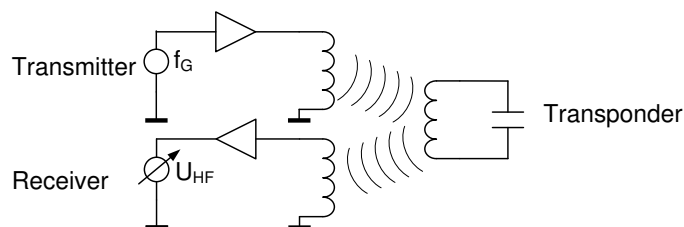


Abbildung 3.1: Funktionsprinzip eines RFID Systems am Beispiel einer RF-Anordnung (nach [Fin08])

Reader ein elektromagnetisches Wechselfeld generiert und über eine Antenne im Transponder eingekoppelt. Die so eingekoppelte Energie versorgt den im Transponder befindlichen Chip. Wird der Mikroprozessor über eine Stützbatterie teilweise oder komplett mit Energie versorgt, spricht man von einem *aktiven Transponder*. Erfolgt die Versorgung ausschließlich über das eingekoppelte elektromagnetische Feld, spricht man von einem *passiven Transponder*. Der Transponderchip decodiert das vom Reader gesendete Signal und codiert anschließend eine entsprechende Antwort. Im Fall der klassischen Radiofrequenz beziehungsweise Langwelle im

Bereich von 30 kHz bis 300 kHz erfolgt die Codierung durch Anregen eines LC-Schwingkreises mit Resonanzfrequenz, was zu einer Verstimmung des Schwingkreises führt. Auf diese Weise ist das reflektierte Signal im Vergleich zum eingestrahnten verändert und kann so vom Reader wieder aufgenommen und decodiert werden. Um das so gewonnene Signal zu verstärken überstreicht die Frequenz des Readers einen festen Frequenzbereich, wodurch beim Einbringen eines resonanten Systems in das Feld des Readers nicht nur ein fixer Wert (nämlich die Abtastfrequenz des Readers) sondern eine Verlaufsänderung erzeugt wird. Somit ist es möglich auch andere externe Einflüsse wie metallische Umgebungen oder Fertigungstoleranzen zu vernachlässigen (nach [Fin08]). Bei anderen Frequenzen können neben Resonanz auch weitere elektrische Effekte ausgewertet werden, wie beispielsweise das Generieren von ganzzahligen Vielfachen der Anregungsfrequenz, den sogenannten *Harmonischen*.

Ein Kriterium zur Einteilung von RFID's ist deren Reichweite. *Close-coupling-Systeme* arbeiten mit vergleichsweise kleinen Entfernungen (bis 1 cm) und finden bei Sicherheitssystemen Anwendung, bei denen Reichweite keine große Rolle spielt, wie beispielsweise Chipkarten für Türschließenanlagen. Die Arbeitsfrequenz reicht dabei bis 30 MHz. Da bei diesem System der Transponder quasi direkt im Kontakt mit dem Lesegerät steht, fällt kein nennenswerter Anteil der eingekoppelten Energie auf die Feldabstrahlung ab und es können dadurch hohe Energien in den Transponder eingekoppelt werden. Dies erlaubt das Betreiben von Elektronikkomponenten, welche nicht energieoptimiert sind.

Remote-coupling-Systeme haben einem Arbeitsabstand von bis zu einem Meter und machen ca. 90% der handelsüblichen Anwendungen aus. Der Großteil dieser Systeme arbeitet durch induktive (magnetische) Kopplung. Aufgrund der Vielzahl von verschiedenen Applikationen haben sich in dieser Gruppe auch Normierungen wie *proximity-coupling*- (ISO 14443 mit typischen Reichweiten um 15 cm) oder *vicinity-coupling-Systeme* (ISO 15693 mit typischen Reichweiten um 1 cm) durchgesetzt. Die genutzten Frequenzen liegen dabei unterhalb 135 kHz oder bei 6,75 MHz, 13,56 MHz beziehungsweise 27,125 MHz. In diesen Bereich zählt auch das klassische SmartLabel als Aufkleber auf Verpackungen für logistische Zwecke und zur Diebstahlsicherung.

Long-range-Systeme arbeiten mit Entfernungen von mehr als 1 m. Für die Übertragung werden Frequenzen im Mikrowellen- (2,5 GHz, 5,8 GHz und 24,125 GHz) beziehungsweise UHF-Bereich (434 MHz, 868 MHz für Europa und 915 MHz in den USA) genutzt. Die Antennen werden für *long-range-Systeme* als Dipole ausgelegt und im sogenannten *Backscatter-Verfahren*, auch *modulierte Rückstreuung* genannt, betrieben. Dabei sendet das Lesegerät eine bekannte Frequenz, welche vom Transponder durch eine Lastmodulation der Antenne modifiziert wird. Im Lesegerät kann dann eine Trennung von Trägerfrequenz und Antwortsignal vorgenommen werden, um so die Informationen zu filtern. Für Übertragungslängen von mehreren Metern wird häufig eine Stützbatterie für die Funktion des Mikrochips vorgesehen und das gesamte eingekoppelte Feld zur Übertragung genutzt.

Die einfachste Übertragungsform bei RFID-Systemen ist das *sequentielle Verfahren*. Die Funktion besteht darin lediglich zu erkennen, ob sich ein Transponder innerhalb des Lesebereiches befindet oder nicht. Dafür werden im Transponder meist passive Bauelemente verwendet, welche das Transmittersignal modifizieren und so eine in Phase oder Frequenz veränderte Rückantwort an den Receiver ermöglichen. Anwendung finden solche Systeme in den erwähnten Smartlabels als Diebstahlsicherung. Darüber hinaus kann die Datenübertragung im *Voll-* oder *Halbduplexverfahren* stattfinden. Dabei werden Mikrochips eingesetzt, auf denen bis zu 100 kByte Daten gespeichert werden können ([Fin08]). Der Unterschied der beiden Verfahren ist die zeitlich Abfolge von gesendetem Signal und der entsprechenden Rückantwort an das System. So werden beim Halbduplexverfahren die Signale zeitversetzt und beim Vollduplexverfahren zeitgleich gesendet beziehungsweise empfangen.

3.1.2 Kombinierte RFID-Sensor-Systeme zur Temperatur-Zeit-Überwachung

Industrielle Anwendungen für RFID Transponder finden sich häufig in Verbindung mit Sensoren. Speziell im Bereich der Kühlkettenüberwachung werden aktive Systeme mit entsprechenden Speicherelementen eingesetzt, um kontaktlos Temperaturverläufe von verderblichen Waren aufzunehmen und zu speichern. Dabei wird das System wie in Abbildung 3.2 bestehend aus Transponder mit Batterie, gegebenenfalls Speicherelement und Antenne um ein Sensorelement und eine Logik in Form eines Mikrocontrollers erweitert. Mit einer festgelegten Frequenz werden so Daten aus einem passiven Sensorelement wie beispielsweise einem Temperaturfühler ausgelesen und in den Speicher geschoben. Der so generierte Temperaturverlauf kann anschließend ausgelesen und interpretiert werden.

Beispiele für industrielle Umsetzungen von Temperatur-Loggern in Verbindung mit RFID-Technologie finden sich im Produktportfolio der Firma *microsensys GmbH*. Die Systeme *TELID®315* und *TELID®316* (Abbildung 3.3) arbeiten bei Temperaturen von 0 °C bis 50 °C mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K und Abmessungen von 43 mm \times 20 mm \times 5 mm beziehungsweise 40 mm \times 23 mm \times 6 mm. Das Gehäuse besteht aus Polypropylen für den Einsatz in Lebensmittelverpackungen oder Polypropylen in Verbindung mit Epoxid für die Anwendung im Pharmabereich. Die Temperatur wird über ein Halbleitersensorelement in verschiedenen

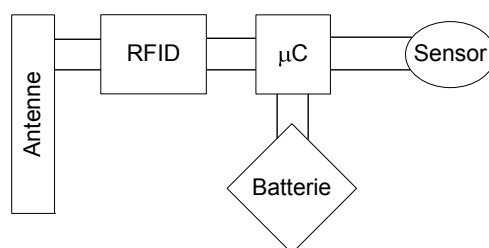


Abbildung 3.2: Aufbau eines aktiven RFID Data-Loggers



Abbildung 3.3: links: Temperaturlogger TELID®315 und rechts: Temperaturlogger TELID®316 der Firma *microsensys GmbH*



Abbildung 3.4: links: Temperaturlogger TELID®311 und rechts: Temperaturlogger TELID®312 der Firma *microsensys GmbH*

wählbaren Modi gemessen und dann in einen EEPROM abgelegt. Je nach Betriebsart und Typ können mit diesen Systemen bis zu 10.000 Daten gespeichert werden. Die für die aktive Funktion notwendige Energiequelle ist eine Lithiumbatterie mit einer Ladung von 220 mAh und einer Lebensdauer von bis zu zwei Jahren. Das Auslesen der Daten erfolgt mit einer Frequenz von 13,56 MHz bei einem Arbeitsabstand von maximal 20 mm. Für die Überwachung von Tiefkühlprodukten und anderen Prozessen unterhalb der 0 °C-Grenze werden zwei weitere Produkte bereitgestellt: TELID®311 und TELID®312 (Abbildung 3.4). Einhergehend mit dem größeren zur Verfügung stehenden Temperaturbereich von zum Teil –35 °C bis 125 °C steigen auch die Abmessungen der Temperatur-Logger auf 54 mm × 40 mm × 4,5 mm für den TELID®312 und im Falle des zylindrischen TELID®311 auf einen Durchmesser und eine Höhe von 27 mm × 12 mm.

3.2 Optische Temperatur-Zeit-Integratoren für die Lebensmittelüberwachung

3.2.1 Verfall von Lebensmitteln im Zusammenhang mit der Arrhenius Gleichung

Die Verfallsrate eines verderblichen Produktes ist abhängig von den Eigenschaften der umgebenden Atmosphäre. Diese Eigenschaften sind im Wesentlichen deren mikrobiologische Belastung, Gaszusammensetzung, die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur [TL89a]. Die Temperatur ist dabei die von außen einstellbare Größe.

Der Verfall von Lebensmitteln, dargestellt durch den Parameter A , folgt laut [Lab82] dem Verlauf der *Arrhenius-Gleichung* (Gleichung 3.1). Dabei steht k für die Reaktionsratenkonstante, welche wiederum eine Exponentialfunktion der inversen Absoluttemperatur T ist. k_A ist eine Konstante, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und n ist die Reaktionsordnung der im Lebensmittel ablaufenden chemischen Reaktion.

$$\frac{-d[A]}{dt} = k [A]^n = k_A e^{\frac{-E_A}{RT}} [A]^n \quad (3.1)$$

Darauf aufbauend wird in [TL89a] ausführlich auf die analytische Modellierung eines TTI eingegangen und an konkreten Beispielen die Anwendbarkeit geprüft. Im Folgenden werden die wesentlichen Funktionen und deren Bedeutung kurz zusammengefasst.

Für eine konstante Temperatur T ist die Funktion des Verfalls $f(A)$ eine lineare Gleichung (siehe Gleichung 3.2)

$$f(A) = k t \quad (3.2)$$

Ist die Temperatur eine bekannte Funktion der Zeit ($T(t)$), erfolgt die Berechnung der Funktion $f(A)_t$ durch Integration von k , wie in Gleichung 3.3.

$$f(A)_t = \int_0^t k dt = \int_0^t k_A e^{\frac{-E_A}{RT(t)}} dt \quad (3.3)$$

Als Vereinfachung kann der Temperaturverlauf $T(t)$ auf eine konstante effektive Temperatur T_{eff} zurückgeführt werden, die in der gleichen Zeit t die gleiche Änderung von $f(A)_t$ bewirkt wie $T(t)$. wodurch sich $f(A)_t$ wie folgt vereinfacht:

$$f(A)_t = k_A e^{\frac{-E_A}{RT_{eff}}} t \quad (3.4)$$

Analog lässt sich nun eine veränderliche Größe X wie Farbumschlag oder Änderungen der elektrischen Parameter des TTI bestimmen. Mit den Arrheniusparametern des Indikators k_{A_I}

und E_{A_I} ergibt sich nach [TL89a]:

$$F(X)_t = k_{A_I} e^{\frac{-E_{A_I}}{RT_{\text{eff}}}} t \quad (3.5)$$

Auf diese Weise ist es möglich das Qualitätskriterium A auf eine von außen ersichtliche beziehungsweise messbare Größe X zu übertragen. Hierbei muss allerdings immer eine direkte Korrelation zwischen dem Temperaturverlauf von X und A bestehen, was eine Anpassung beziehungsweise Vorauswahl an Lösungen notwendig macht.

3.2.2 Entwicklungen im Bereich optischer TTIs

Eine bisher umgesetzte Möglichkeit ist dabei die Anwendung von optischen TTIs. Um den Bedarf an TTI's zu decken, wurden verschiedene Konzepte entwickelt und in [Ahv03], [IUF06] sowie [KPPK03a] beziehungsweise [KPPK03b] klassifiziert. Die aufgeführten TTIs haben dabei zum Teil die Marktreife erreicht und werden bereits in Form von Labels vertrieben. Die Funktionsweisen der TTI's sind sowohl chemischer als auch physikalischer Natur.

Bei dem *3M Monitor Mark*® TTI der Firma 3M (USA) diffundiert ein blaufärbter Ester entlang einer Skala in ein poröses Trägermedium hinein und verfärbt dieses. Die temperaturabhängige Viskosität des Esters und damit die Charakteristik des Sensorelementes wird über den Typ des Esters und dessen Konzentration bestimmt, was eine Anpassung der Sensoren in bestimmten Bereichen zulässt. Die Zeitdauer, bis die komplette Skala bei 2 °C oberhalb der Grenztemperatur aufgefüllt ist, beträgt je nach Typ 24 h bis zu 4 Wochen (nach [3M.11]). Die Aktivierung wird über einen entfernbaren Streifen am Rand des Labels realisiert. Das Label hat die Dimension 95 mm x 19 mm x 2 mm und ist selbstklebend.

Ebenfalls auf Diffusion basiert der *TT Sensor*™ der Firma Avery Dennison (USA). Das Label besteht in diesem Falle aus zwei Teilen, welche erst zur Aktivierung des Sensors zusammengefügt werden [Men03]. Ein punktförmiger, gelblicher, polymerer Indikator bildet die Basis. Für die Aktivierung wird ein transparenter Aufkleber über dem Punkt platziert. Der Aufkleber enthält dabei eine säuerliche Verbindung, welche temperaturgesteuert in das Polymer diffundiert, mit diesem reagiert und es verfärbt. Hat sich der Punkt von gelb zu rosa verfärbt, ist das zulässige Temperatur-Zeit-Integral überschritten und das entsprechende Produkt verfallen. Laut Hersteller decken verschiedene Typen des Sensors Zeiträume von 5, 10 oder 15 Tagen bei 2 °C oberhalb der Grenztemperatur ab, wobei das nicht aktive Label selbst eine Haltbarkeit von 6 Monaten besitzt.

Beim *CheckPoint*® TTI der Firma VITSAB (Schweden) wird ein Farbumschlag über eine enzymatische Reaktion erreicht. Der Aufbau ist dabei wiederum mit einem Zweikammersystem realisiert, wobei die Reaktionspartner durch manuelles Entfernen einer Barrierschicht in Kontakt gebracht werden. In einer Kammer befindet sich ein gelöstes Enzym, in der verbleibenden

ein lipidhaltiges Substrat. Das Enzym bewirkt eine Hydrolysereaktion des Substrates, wodurch es zu einer pH-Wertänderung kommt, welche über einen Indikator als Farbumschlag von grün zu gelb wiedergegeben wird. Die Abmessungen der VITSAB TTI's im Falle des M2-10 sowie C2-10 sind 22 mm x 36 mm x 0,8 mm [Men03].

Die Firma CRYOLOG (Frankreich) entwickelte den (eO)[®] TTI, welcher das Wachstum von lebensmittelunbedenklichen Mikroorganismen als Maß für das Temperatur-Zeit-Integral nutzt. Die Basis des Labels ist hierbei eine Kombination aus einem gelförmigen Nährmedium und einem Indikator. Dem so präparierten Label werden je nach Einsatzbereich Milchsäurebakterien beigemischt. Die Wachstumsrate der Bakterien folgt dabei der Temperatur. Einhergehend mit Zunahme der Bakterien und deren Produktion von Milchsäure ändert sich der pH-Wert innerhalb des Nährmediums und verfärbt dabei den beigemischten Indikator von grün nach violett (nach [Ans08]).

Ein auf Polymerisation basierender TTI ist der *Fresh-Check*[®] der Firma Temptime (USA). Ein zweifach-substituierter Diacetylenkristall polymerisiert in einer Feststoffreaktion und ändert dabei seine Transparenz. Aus einem anfänglich lichtdurchlässigem Monomer wird ein undurchlässiges Polymer, was auf einem rot gefärbtem Untergrund zu einer Schwarzfärbung führt. Das Label wird mit dem Monomer beschichtet und der Bereich der Monomerschicht wird anschließend ringförmig mit einer schwarzen Referenz bedruckt. Hat das Monomer durch eindimensionale Kettenbildung ein entsprechendes Polymer gebildet und damit die Färbung des umliegenden Referenzringes erreicht, gilt das Produkt als überlagert. Aufgrund der Transparenzänderung kann das System leicht mittels eines Kolorimeters oder Densitometers ausgewertet werden. Auch bei dem *Fresh-Check*[®] Label sind die Abmaße so gewählt, dass sie vom Kunden ohne technische Hilfsmittel zu erkennen und zu bewerten sind. Aufgrund der Herstellung und der fehlenden Aktivierbarkeit müssen die *Fresh-Check*[®] Label bis zur Verwendung tiefgefroren gelagert werden.

Die Unternehmen BASF (Deutschland) und Freshpoint (Schweiz) vertreiben den *OnVu*[™] TTI. Das Prinzip dieses Labels beruht auf einer dunkelblauen Färbung eines Kristalls durch UV-Licht. Die anschließende Entfärbung des Kristalls verläuft temperaturabhängig und unter Ausschluss von UV-Licht. Um das zu erreichen wird das Label zunächst mit dem Funktionsmaterial beschichtet, durch UV-Licht blau gefärbt beziehungsweise aktiviert und anschließend mit einem transparenten UV-Filter überklebt. Bei dem Funktionsmaterial handelt es sich um einen vom Dinitrobenzylpyridin (DNBP) abgeleiteten Stoff. Dieser bildet durch zugeführte Energie in Form von kurzwelligem Licht oder Wärme verschiedene Isomere aus. Dabei wandert ein Proton im Kristall an verschiedene Stellen und bewirkt eine Änderung in der Transparenz des Kristalls ([ELS⁺95a], [ELS⁺95b]). Auch hier besteht das Label aus zwei Komponenten, welche nach dem Aktivieren und damit nach dem Befüllen der Verpackung kombiniert werden. Eine Kühlung des Systems vor dem Benutzen ist damit nicht notwendig.

Wie bereits in Abschnitt 2 erläutert, unterliegt die Entwicklung eines TTI-Sensors für den Einsatz in Packstoffen diversen Restriktionen, die insbesondere für den breitgefächerten Einsatz nicht durch RFID-Datalogger abgedeckt werden können. Auch die Nachteile der Optischen TTIs wie die mangelnde Adaptierbarkeit und die Notwendigkeit der freien Sicht auf das Label beschneiden die logistischen Möglichkeiten und sind damit nicht uneingeschränkt geeignet. An dieser Stelle soll nun ein Konzept entwickelt werden, welches aufgrund seiner physikalischen Funktion an die Anwendung adaptierbar ist, aktivierbar, komplett passiv arbeitet und kostengünstig produziert werden kann, um so die Lücke zwischen Datalogger und optischen TTIs zu schließen.

4 Konzeption eines energieautarken Temperatur-Zeit-Integrators

Die Temperatur ist in vielen Bereichen der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eine entscheidende Größe. Mindestens ebenso bedeutend ist jedoch der Temperaturverlauf über eine Zeit beziehungsweise das Integral der Temperatur über einen entsprechenden Zeitraum, unabhängig vom konkreten zeitlichen Verlauf. Beispiele hierfür finden sich in der Überwachung von Kühlketten oder Sterilisationsprozessen. Für ein Tiefkühlprodukt bedeuten kurzzeitige Temperaturwechsel auf Raumtemperatur durch ein Umverladen keinen merklichen Qualitätsverlust. Ein längeres Lagern bei wenigen Kelvin oberhalb der idealen Lagertemperatur kann hingegen zum Verderb oder der Reduzierung des Mindesthaltbarkeitsdatums führen. Eine Tiefkühlpizza nimmt also beim Verladen auf einen Kühltransport oder beim Einlagern in eine Kühltruhe keinen Schaden, verdirbt aber, wenn die Temperatur der Kühltruhe nicht richtig eingestellt ist. Entscheidend ist dabei welche Temperatur über welchen Zeitraum wirken konnte und damit das Wachstum von unerwünschten Organismen begünstigt.

Im Falle der Überwachung von Kühlketten handelt es sich um ein komplexes System von Transport und Lagerung und damit verbundenen Fehlerquellen, beginnend beim Befüllen der Verpackung über Versand, diverse Zwischenlager bis hin zur Aufbewahrung im Kühlschrank des Verbrauchers (Abbildung 4.1).

Ähnlich verhält es sich bei Sterilisationsprozessen von Lebensmitteln oder medizinischen Instrumenten. Dabei ist nicht nur das Überschreiten einer Mindesttemperatur entscheidend, sondern auch dass diese eine notwendige Wirkzeit auf jedes Produkt innerhalb eines Autoklaven hat. Nur so kann gewährleistet werden, dass die Temperatur im gesamten Autoklaven konstant ist und unerwünschte Organismen wie Keime abgetötet werden. Als Besonderheit bei bestimmten Lebensmitteln muss dabei gleichzeitig sichergestellt werden, dass die dabei wirksame Tempera-

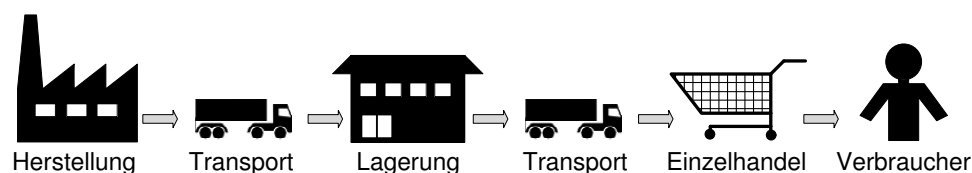


Abbildung 4.1: Einfache Kühlkette vom Hersteller zum Verbraucher

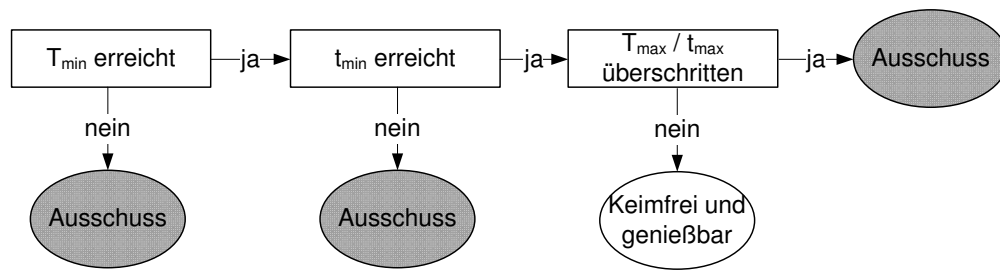


Abbildung 4.2: Ablaufplan eines Sterilisationsprozesses für Lebensmittel

tur nicht zu hoch ist, da sonst die Gefahr besteht, dass Inhaltsstoffe zerfallen und die Nahrung ungenießbar wird. Dargestellt ist der Zusammenhang in Abbildung 4.2.

4.1 Wirkprinzip eines passiven Sensors zur Temperatur-Zeit-Integration

Mit der Anforderungsanalyse aus Abschnitt 2 und den Einschränkungen die optische TTIs und herkömmliche Data Logger mit sich bringen, kann nun ein Prinzip entwickelt werden, dass die entsprechenden Funktionen beinhaltet und gleichzeitig den Rahmenbedingungen genügt. Hierfür muss das Wirkprinzip eines TTIs abstrahiert und in Teilfunktionen zerlegt werden, um so einen Ansatz zu finden, der den Anforderungen genügt. Um vollkommen passiv eine Sensorfunktion zu ermöglichen, muss der Sensor ein beliebiges Potential besitzen. In Abbildung 4.3 wird dieses Potential U durch eine Art Reservoir angedeutet. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das Reservoir gefüllt. Ein zweites Reservoir ist zum Zeitpunkt $t = 0$ leer und über ein Ventil mit dem ersten verbunden. Die Steuergröße für den Öffnungsgrad des Ventils ist die Temperatur oder thermische Energie, welche in das System eingekoppelt wird. Im Idealfall wird das System zudem durch eine Mindesttemperatur erst aktiviert und erfordert damit kein Eingreifen eines Nutzers. Am Füllstand des zweiten Reservoirs kann nach einem festgelegten oder zumindest bekannten Zeitraum dann eine Aussage über die durchschnittlich wirksame Temperatur getroffen werden. An dieser Stelle ist es immer noch möglich das Prinzip durch gezielte Eingriffe zu verfälschen, indem beispielsweise bewusst übererregt oder gekühlt wird, um Störungen im Prozess zu unterbinden. Auch wenn das nicht bei allen Anwendungen sinnvoll erscheint, ist es möglich bei einem Sterilisationsprozess durch eine zusätzliche Schmelzsicherung mit gewünschter Trägheit eine Referenz zum Füllstand zu bilden. Ist der Füllstand auf dem Erwartungswert, die Sicherung jedoch ausgelöst, kann von einer Manipulation ausgegangen werden.

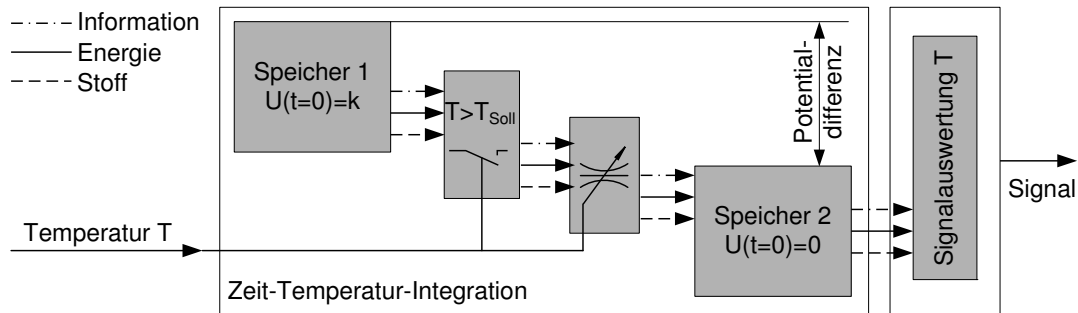


Abbildung 4.3: Prinzipskizze eines Sensors zur Temperatur-Zeit-Integration mit Aktivierungstemperatur T_{min}

4.2 Polymerisation von Epoxidharz

Der Betrag eines Temperatur-Zeit-Integrals wird durch den Verlauf der Temperatur über einen Zeitraum bestimmt. Wird dieser Betrag als konstant angesehen, muss beispielsweise eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verkürzung der Zeit führen. Für einen ablaufenden Prozess bedeutet dies, je höher die Temperatur, umso schneller geht der Prozess von statten. Alternativ gilt bei einem konstanten Betrachtungszeitraum: je höher die Temperatur, umso höher der Betrag des Integralwertes. Ziel der Überlegungen ist es also, Prozesse zu finden, die ebenso ablaufen und deren Veränderung mit einfachen Mitteln elektrisch auswertbar ist.

Eine Möglichkeit bietet hier das Aushärten von Epoxidharzen. Als Epoxide oder Epoxidharze werden sowohl die reaktiven Monomere als auch die vollständig vernetzten Polymere bezeichnet. Bei der Vernetzung oder Polymerisation bilden die reaktiven Monomere durch Beigabe eines Härtermaterials mit mehreren reaktiven Gruppen komplexe dreidimensionale Netzwerke. Die Anzahl der reaktiven Gruppen des Härtermaterials wird beispielsweise durch die wirkende Temperatur bestimmt. Je höher die Umgebungstemperatur, umso mehr reaktive Gruppen können aktiviert werden und umso schneller bilden sich die entsprechenden Polymerketten. Für eine Erklärung dieses Effektes gibt es nach [Ell93] verschiedene Ansätze, die sich nicht gegenseitig ausschließen. In der Gelphase sind wie in Abbildung 4.4 dargestellt viele freie Dipolmoleküle, welche sich bei einem extern angelegten Feld ausrichten und so das Feld verstärken. Abhängig von Temperatur und Zeit verbinden sich die einzelnen Dipolmoleküle zu langen Polymerketten und reduzieren damit das nach außen wirkende Dipolmoment. Damit verbunden sinkt die Dielektrizitätskonstante ϵ_r , was wiederum durch eine kapazitive Auswertung messbar ist (Abbildung 4.5).

Neben der sinkenden Anzahl von Dipolen sinkt auch die Anzahl und Beweglichkeit von Ionen in der Gelphase. Durch das Aushärten und die damit verbundene Erhöhung der Viskosität sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der vorhandenen Ionen und der Protonentransfer entlang der Wasserstoffbrückenbindungen wird durch die zunehmende Vernetzung unmöglich. Dieser

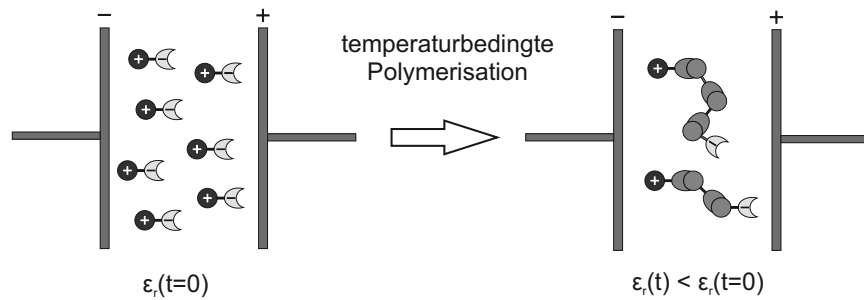


Abbildung 4.4: Verringerung der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r durch Polymerisation eines Epoxidharzes

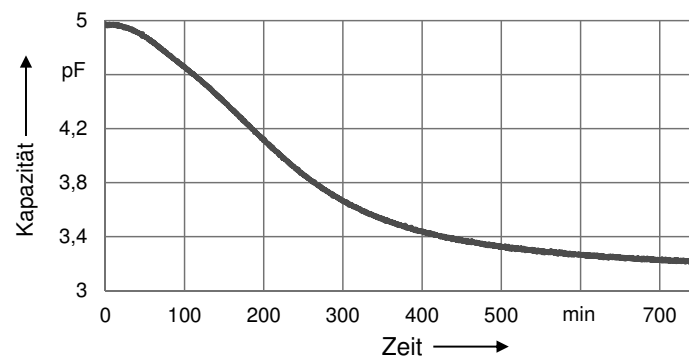


Abbildung 4.5: Verlauf der Kapazität bei Epoxidharz Delo DUOPOX[®] AD850 bei 25°C

Effekt kann durch eine sinkende Leitfähigkeit bei einer Gleichstrommessung beobachtet werden. Die Gültigkeit für verschiedene Temperaturen wurde in [HGK65] gezeigt. Für eine technische Anwendung ergeben sich bei den untersuchten Epoxiden allerdings zwei deutliche Nachteile. Zum einen ist die Polymerisation eine chemische Reaktion, die ähnlich wie bei den meisten optischen TTIs nur über die Reaktion der beteiligten Substanzen eingestellt werden kann und damit ebenso eingeschränkt im Anwendungsbereich ist und sich durch verschiedene Phasen und Aggregatzustände nicht ideal auf den Verfall von Lebensmitteln übertragen lässt. Zum anderen ist die Möglichkeit der Aktivierung der Polymerisation schwierig. Einkomponentensysteme können nicht aktiviert werden und müssen damit schon bei der Herstellung eines möglichen Sensors gekühlt werden. Für Zweikomponentensysteme ist zur Zeit keine sichere Methode bekannt, die Komponenten bis zur Aktivierung zu trennen und dann vollständig zu vermischen, ohne dabei in Konflikt mit anderen Anforderungen zu kommen.

4.3 Polymere Diffusionsbarriere mit temperaturabhängiger Durchlässigkeit

4.3.1 Funktionsprinzip des permeationsbasierten Sensorelementes

Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung eines TTIs ist die temperaturabhängige Durchlässigkeit von polymeren Dünnschichten. Aus der Packstoffindustrie ist bekannt, dass polymere Verpackungen eine begrenzte Dichtigkeit haben und für bestimmte Inhaltsstoffe unbehandelt nicht geeignet sind. So werden beispielsweise Chipsdosen gezielt mit Aluminium oder PET-Flaschen mit Siliziumoxid beschichtet, um so einen Austausch der Inhaltsstoffe mit der Umgebung zu unterbinden. Bekannt ist dabei, dass ein Polymernetzwerk seine Struktur und den Grad der Vernetzung mit zunehmender Temperatur ändert. Steigt die Umgebungstemperatur, steigt auch die Durchlässigkeit einer Polymermembran für eine darauf einwirkende Flüssigkeit. Dieses Prinzip eines Sensors wird, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, genutzt. Dabei wird auf eine Interdigitalstruktur eine Nafionschicht als Speichermaterial aufgebracht und diese anschließend durch eine polymere Deckschicht abgedeckt. *Nafion*[®] ist ein *hygroskopisches* Polymer, vertrieben unter anderem durch die Firma DUPONT, welches häufig in Brennstoffzellen als Protonenleiter zum Einsatz kommt. Es hat die Eigenschaft, Protonen und Wasser aufzunehmen, was zu einem Anstieg des elektrischen Leitwertes führt. Diese Änderung kann über die darunter liegende Interdigitalstruktur detektiert werden. Die darüber liegende Barrierschicht hat die Aufgabe, wie ein temperaturgesteuertes Ventil mit der von außen einwirkenden Flüssigkeit und einer definierten temperaturabhängigen Durchlässigkeit die Speicherschicht mit Wasser zu versorgen und damit zeitabhängig den Widerstand zu ändern. Bei niedrigen Temperaturen diffundieren geringere Mengen Flüssigkeit durch die Deckschicht und der Widerstand der Interdigitalstruktur sinkt langsam. Steigt die Temperatur, beispielsweise durch falsche Lagerbedingungen, steigt auch die Durchlässigkeit der Barrierschicht und die Speicherschicht wird schneller befüllt. Dies hat wiederum zur Folge, dass auch der Widerstand merklich schneller sinkt. Da bei technischen Anwendungen die Zeit, die das gesamte Element einer Flüssigkeit ausgesetzt war, bekannt ist, kann so über eine einfache Widerstandsmessung eine Bewertung der Lagerbedingungen

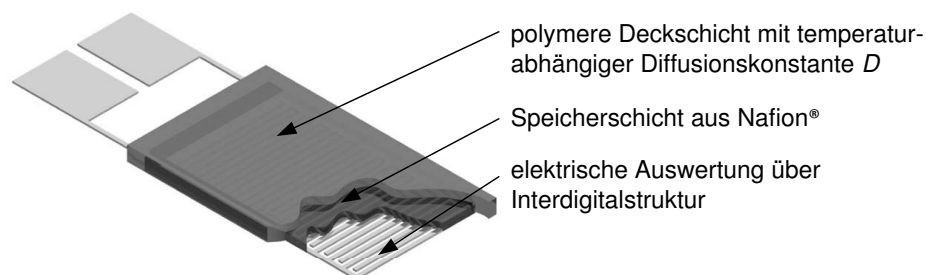


Abbildung 4.6: Sensoranwendung einer Permeationsbarriere mit temperaturabhängiger Durchlässigkeit

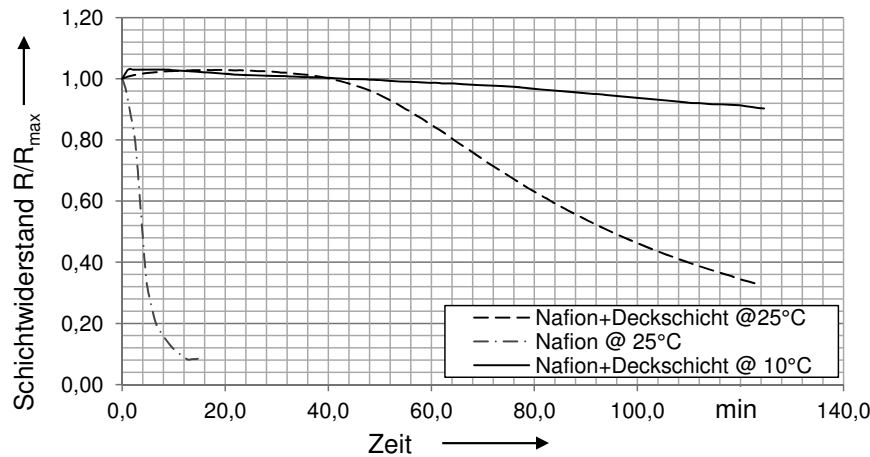
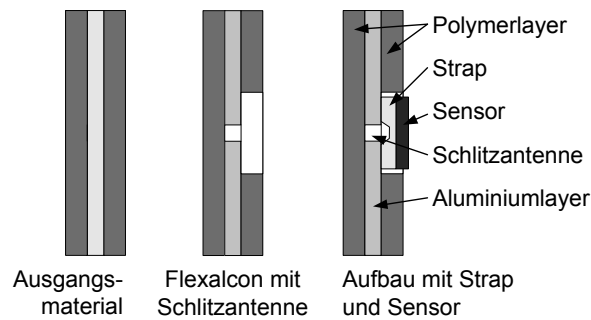


Abbildung 4.7: Widerstandsverlauf von einem Sensoraufbau mit Deckschicht bei 20 °C und 10 °C und ohne Deckschicht bei 25 °C

vorgenommen werden: Ist der Widerstand kleiner als ein definierter Schwellwert, wurde mehr Flüssigkeit als erwartet durch die Deckschicht befördert, was auf eine zu hohe Umgebungstemperatur schließen lässt. Die Aktivierung eines Sensorelementes erfolgt über das Befüllen einer Packung mit einem feuchten Füllgut, mit der Voraussetzung, dass der Sensor selbst ins Innere der Verpackung gerichtet ist. Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen. Im Vergleich der Anordnung bei 25 °C mit und ohne Deckschicht ist der Effekt der Diffusionsbarriere zu erkennen. Ohne eine entsprechende Barriere sinkt der Widerstand in der Nafionschicht in vergleichbar kurzer Zeit auf ein Minimum. Mit einer Deckschicht wird das Absinken des Wertes um ein Vielfaches verzögert. Der Verlauf bei 10 °C mit entsprechender Deckschicht zeigt eine weitere Verzögerung der Widerstandssenkung, was die Funktion des Aufbaus belegt.

Eine mögliche Integration des Sensors in einen Packstoff wurde am Beispiel des Packstoffes *Flexalcon*[®] der Firma *ALCAN-Packaging Singen GmbH* konzipiert. Dieser besteht aus mehreren Lagen Polymer, gefolgt von einer Lage Aluminium als Diffusionsbarriere und wird wiederum bedeckt von weiteren Lagen Polymer. Die obersten Lagen Polymer dienen gleichzeitig als Siegelack, wodurch eine Verpackung entsteht mit den Barriereeigenschaften und der damit verbundenen Haltbarkeit einer Konservendose. Gleichzeitig bleibt die befüllte Verpackung jedoch flexibel und benötigt durch Vakuumschweißen minimalen Platz. Die eingeschlossene Aluminiumschicht kann für eine Hochfrequenzanwendung als Antennenlayer genutzt werden. Über einer Schlitzantenne wird ein sogenannter Strap aufgebracht, welcher die Schnittstelle zwischen Sensor mit RFID-Chip und Antenne bildet (Abbildung 4.8). Im Idealfall kann die letzte Beschichtung mit Siegelack als Diffusionsbarriere für den Sensor genutzt werden, wodurch der gesamte Aufbau zusätzlich geschützt und irreversibel miteinander verbunden ist, was den Forderungen der Manipulationssicherheit entgegen kommt.

Abbildung 4.8: Integration eines Sensors mit Strap in Flexalcon[®]

4.3.2 Sorption

Die temperaturabhängige Durchlässigkeit der Barrierschicht setzt sich aus mehreren Teilprozessen zusammen. Der gesamte Vorgang des Stofftransports wird als Permeation bezeichnet. Dieser setzt sich zusammen aus der Adsorption an der Oberfläche der Deckschicht, Absorption in das Polymermaterial, Diffusion durch die komplette Schichtdicke und der Desorption an der zweiten Grenzschicht. Die Adsorption beschreibt die Anlagerung von Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen an der Oberfläche eines Stoffes durch Adhäsionskräfte. Das anschließende Lösen der Moleküle und der Transport in die Barrierschicht wird als Absorption bezeichnet.

In der Literatur ([Vie91], [ZMI88], [Cra81]) werden zwei wesentliche Mechanismen für die Ad- und Absorption von Flüssigkeiten und Gasen in Polymere beschrieben, die Sorption nach dem *Henry'schen Gesetz* und die *Langmuir'sche Sorption*. Die Sorption nach Henry folgt dem *Henry'schen Gesetz* und beschreibt damit die Aufnahme von Gasmolekülen in einem Polymer in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes, ohne dass diese dissoziieren. Der Grund hierfür sind temperaturbedingte Schwingungen in der Polymerstruktur, durch welche freie Räume für entsprechende Platzwechsel entstehen. Ausschlaggebend ist dabei, dass die Umgebungstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Polymers liegt. Unterhalb dieser kommt ein weiterer Effekt, die *Langmuir'sche Sorption*, zum tragen. Dabei werden kleine freie Volumina in der sogenannten Glasphase des Polymers und damit freie Plätze durch die eindringenden Moleküle belegt ([CT59]). Nach [Pet70] ist der Transport nach Henry jedoch der entscheidende, da die nach *Langmuir* absorbierten Moleküle eine deutlich geringere Beweglichkeit besitzen. Für den gesamten Vorgang der Permeation durch eine Polymermembran spielt die Zeitkonstante von Ad- und Absorption im Vergleich zur Diffusion selbst eine untergeordnete Rolle ([Han04]). In Abbildung 4.9 sind die verschiedenen Sorptionsmechanismen dargestellt. Im Falle eines Schichtstapels ist dabei zudem ein Effekt zu beobachten, der durch Risse oder Störstellen in der Deckschicht auftritt, das Bilden von Kapillaren Kanälen durch die Deckschicht. Diese können durch unterschiedliche Ausdehnungen der einzelnen Schichtmaterialien bedingt werden, wenn Flüssigkeiten in die einzelnen Schichten gelangt und damit eine Quellung der Polymere verursacht oder schon bei der Herstellung auftreten, beispielsweise durch Blasenbildung beim

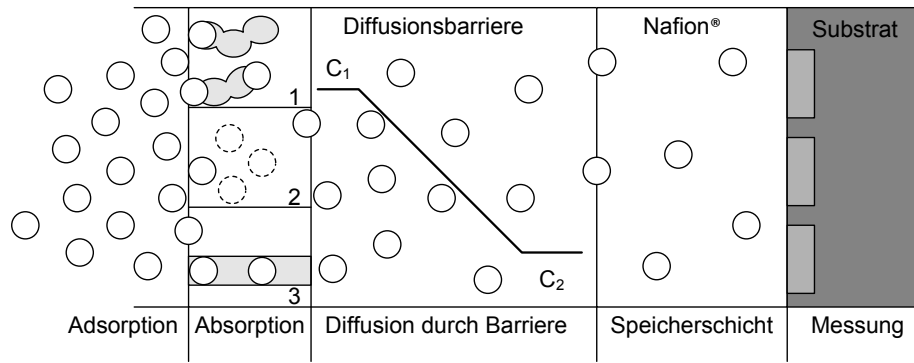


Abbildung 4.9: Darstellung der verschiedenen Absorptionsmechanismen (1= freies Volumen; 2= Lösung 3= Kapillarabsorption) bei der Permeation in die Speicherschicht

Ausgasen der Lösemittel. Der Effekt der Kapillarbildung beschleunigt den Vorgang der Sorption und muss damit bei der Herstellung vermieden werden.

4.3.3 Diffusion

Die Diffusion selbst wird wie auch bei der Sorption durch Platzwechselvorgänge bedingt, die durch temperaturbedingte Molekülschwingungen ermöglicht werden. Die freien Plätze, welche dabei entstehen, werden durch sogenannte *freie Volumen Modelle* beschrieben. Aus [MZ99] ist bekannt, dass der Diffusionskoeffizient D selbst über eine Arrheniusbeziehung von der Temperatur abhängt:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.1)$$

Der grundlegende formelle Zusammenhang der zeitabhängigen Konzentration C und Abhängigkeit der Diffusionskonstanten D ist in [Cra75] beschrieben und lautet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \nabla C) \quad (4.2)$$

Da die Aktivierungsenergie E_A immer ein positives Vorzeichen hat, steigt der Diffusionskoeffizient D mit steigender Temperatur T an. D_0 ist dabei ein konstanter Faktor und R die universelle Gaskonstante. Bei dem in Abbildung 4.6 dargestellten System müssen zwei unterschiedliche Diffusionsmechanismen betrachtet werden. Die Diffusion durch die entsprechend dünne Deckschicht wird als stationäre Diffusion beschrieben, da die zeitliche Veränderung durch das Konzentrationsgefälle im Material für die Gesamtfunktion vernachlässigbar ist. Im Fall der darunterliegenden Nafionschicht ist allerdings ausschließlich die zeitliche Änderung von Bedeutung, da auf der Unterseite der Nafionschicht kein Abtransport der Flüssigkeitsmoleküle

stattfindet. Sobald in der Nafionschicht der stationäre Zustand der Diffusion erreicht wird, ist der Sensor aufgebraucht.

4.4 Befüllen einer Kanalstruktur durch Kapillarkräfte

4.4.1 Funktionsprinzip eines Sensorelementes basierend auf der Kapillarkraft

Eine dritte Möglichkeit, ein Temperatur-Zeit Integral zu ermitteln, ist die Nutzung von Kapillarkräften auf ein Fluid in einem Kanal. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, wird in einem Trägersubstrat ein Reservoir mit einem Fluid befüllt. An das Reservoir grenzt eine Kapillare mit einem hinreichend kleinen Querschnitt bezogen auf die benetzenden Eigenschaften des Fluids. Durch die Adhäsionskräfte wirkt eine anziehende resultierende Kraft auf das Fluid in den Kanal. Die Viskosität von Flüssigkeiten ist in der Regel, ebenso wie die Diffusionsrate, über einen Arrhenius- Ansatz von der Temperatur abhängig. Dabei gilt, je höher die Temperatur des Fluids, umso geringer wird die Viskosität und damit steigt wiederum die Fließgeschwindigkeit im Kanal. Bei dem dargestellten Prinzip hat das Reservoir die Funktion des ersten Speicherelementes aus Abbildung 4.3 das zweite Speicherelement ist der Kanal selbst und die Ventulfunktion wird über die temperaturabhängige Viskosität realisiert. Stellvertretend für den Wert des Temperatur-Zeit-Integrals kann hier der Füllstand der Kanalstruktur beziehungsweise die befüllte Länge des Kanals betrachtet werden. Je weiter das Fluid in den Kanal fortgeschritten ist, umso größer ist der entsprechende Absolutwert für das Temperatur-Zeit-integral. Die Kriechlänge kann über am Kanal platzierte Elektroden bestimmt werden. Wird beispielsweise eine Änderung der elektrischen Parameter zwischen der Reservoirelektrode (4) und den jeweiligen Messelektroden (1-3) ermittelt, dann kann davon ausgegangen werden, dass die Flüssigkeit die einzelnen Elektroden erreicht hat und eine entsprechende Kriechlänge vorliegt.

Eine mögliche industrielle Anwendung ist das Überwachen von Sterilisationsprozessen. Dabei erfolgt die Aktivierung des Systems durch den bei der Sterilisation auftretenden Temperatur-

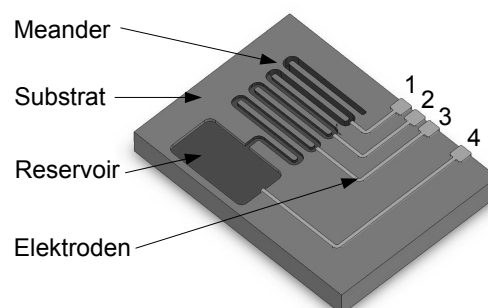


Abbildung 4.10: Funktionsprinzip einer Mäanderstruktur zur Überwachung eines Temperatur-Zeit-Integrals mit vier Elektroden (1 bis 4)

sprung. Die funktionelle Flüssigkeit, zum Beispiel ein Wachs, liegt vor dem Prozess als Feststoff vor, beginnt durch die Temperaturänderung zu schmelzen und befüllt die Kapillare. Die einzelnen Kontrollpunkte müssen dann so gelegt werden, dass festgelegte Größen abgefragt werden können. So bedeutet beispielsweise das Erreichen der ersten Elektrode (3), dass der Sensor funktioniert und der Kriechvorgang wie gewünscht begonnen hat. Ist die zweite Elektrode im Kanal kurzgeschlossen (2), wurde der gewünschte Wert der Temperatur über einen bestimmten Zeitraum erreicht und gehalten. Ist die letzte Elektrode kurzgeschlossen (1), dann wurde der Sensor einer zu hohen Temperatur ausgesetzt und der Inhalt der Packung eventuell beschädigt. Entscheidend ist dabei, dass die Zeit des Sterilisationsprozesses bekannt ist.

4.4.2 Theoretische Grundlagen der Kriechvorgänge in Kapillaren

Die temperaturabhängige Fließgeschwindigkeit \vec{v} einer Flüssigkeit in einer Kapillare kann mit Hilfe der *Navier-Stokes-Gleichungen* beschrieben werden. Die verschiedenen Anteile der Beschleunigung werden dabei durch die Summe eines Druckgradienten im Kanal und die zugehörige Reibung bewirkt. Die einzelnen Anteile sind zum einen die lokale Beschleunigung, also die zeitlich veränderliche Komponente an einem festen Ort und zum andern die konvektive Komponente, welche zeitlich konstant ist, jedoch ortsabhängig und beispielsweise durch Änderungen der Kanalgeometrie hervorgerufen wird. Eine vereinfachte Darstellung für horizontale, kreisrunde Kanalquerschnitte und vernachlässigter Gewichtskraft liefert [Ngu04]:

$$\frac{d}{dt} \left(m \frac{dx}{dt} \right) = 2\pi R \sigma_{lg} \cos\theta - 2\tau\pi RL \quad (4.3)$$

Dabei wird der Druckgradient lediglich durch die Kapillarkraft auf die Grenzflächen am sich bildenden Meniskus bedingt und die Reibung nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz für kreisförmige Kanalquerschnitte angenommen. In der Gleichung zur Bestimmung der resultierenden Kraft im Kanal sind neben den geometrischen Daten wie dem Radius R und dem zurückgelegten Weg L auch die temperaturabhängigen stofflichen Größen wie die Oberflächenspannung σ_{lg} , der Kontaktwinkel θ und die Scherspannung τ enthalten. Die stofflichen Größen hängen dabei alle über eine Arrheniusbeziehung, ähnlich wie bei der Diffusionskonstante aus Gleichung 4.1, von der Temperatur ab. Testreihen an offenen Kanälen mit nahezu rechtwinkligem Querschnitt zeigen eine gute Korrelation zwischen analytischem Modell und den entsprechenden Messungen (siehe Abbildung 4.11). Für das analytische Modell wurde ein rundum geschlossener Kanal angenommen, die Messungen erfolgten für eine bessere Transparenz am offenen Kanal. Durch die fehlende Deckfläche und damit fehlende benetzende Oberfläche ist die gemessene Kriechgeschwindigkeit geringer als die berechnete. Dieser Effekt tritt noch deutlicher hervor, wenn man den Kanal weiter verbreitert.

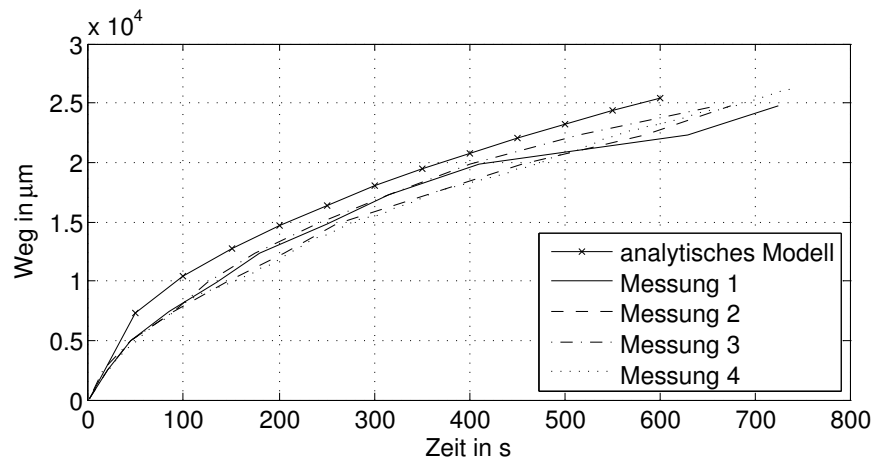


Abbildung 4.11: Weg-Zeit-Diagramm des analytisch bestimmten Befüllvorgangs und einer Messung bei der ein geschmolzenes Wachs in eine Kapillare mit $150 \mu\text{m}$ Tiefe und $25 \mu\text{m}$ Breite kriecht

5 Entwurf eines energieautarken Sensorelements zur Temperatur-Zeit-Integration basierend auf Kapillarkräften

5.1 Grundlagen der analytischen Modellbildung

Die analytische Modellbildung hat das Ziel, die *Kapillarwirkung* möglichst genau und umfassend im Vergleich zur Realität abzubilden, um so einen genaueren Einblick in Funktion und Wechselwirkungen der einzelnen Effekte zu gewinnen. Dabei erhält man eine mathematische Beschreibung der Vorgänge, die es erlaubt, gezielt einzelne geometrische oder stoffliche Parameter zu variieren und deren Einfluss auf das System zu simulieren. So ist es beispielsweise möglich über verschiedene Simulationen oder Sätze von Parametern den Funktionsbereich der eigentlichen Anwendung im Vorfeld abzustecken und Prognosen über mögliche Einsatzbereiche zu geben.

Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit von analytischen Modellen ist deren Genauigkeit. Dafür muss ein Modell möglichst viele geometrische und stoffliche Gegebenheiten präzise beschreiben und mit einem Minimum an Approximationen oder Prämissen auskommen.

5.1.1 Oberflächen- und Grenzflächeneffekte

Die dem *Kapillareffekt* zugrunde liegende Kraft resultiert aus der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas sowie deren Wechselwirkung mit den Kanalwänden. Die dabei zugrunde liegenden Kräfte sind die *Kohäsions-* und die *Adhäsionskraft*. Wie in [HMS99] beschrieben wirken *Adhäsionskräfte* zwischen Molekülen verschiedener Stoffe und begünstigen damit Effekte wie die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen oder das Benetzen einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit. *Kohäsionskräfte* dagegen sind *Van der Waalsche Kräfte* und wirken in festen Körpern oder Flüssigkeiten zwischen gleichartigen Atomen beziehungsweise Molekülen eines Stoffes. Dabei heben sich die einzelnen Kraftwirkungen zwischen den Molekülen eines Stoffes auf. Betrachtet man jedoch eine Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas (Abbildung 5.1), so fehlen an dieser Stelle die entsprechenden Bindungspartner in einer Richtung, wodurch eine resultierende Kraftwirkung F_n normal zur Grenzfläche entsteht und ins Innere der Flüssigkeit gerichtet ist. Um Moleküle aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Grenzfläche zu bewegen, ist Arbeit notwendig. Bezogen auf eine Fläche ergibt sich die Oberflächenspannung σ . Diese

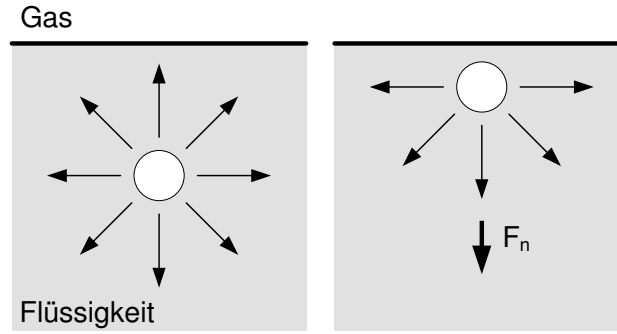


Abbildung 5.1: Kohäsionskräfte (links: im Inneren einer Flüssigkeit, rechts: an der Grenzfläche zum Gas)

Spannung hat die Einheit $\frac{\text{N}}{\text{m}}$. Die thermodynamische Definition der Oberflächenspannung ist nach [Wed97] der Differentialquotient $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p}$ der partiellen Ableitung der *freien Enthalpie* oder *Gibbs-Energie* (Gleichung 5.1) nach der Fläche A , bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p (Gleichung 5.2).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,A} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \cdot dA \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} = \sigma \quad (5.2)$$

Der formelle Zusammenhang der Oberflächenspannung σ gilt zwar nur für konstante Temperaturen, σ selbst ist jedoch von der Temperatur abhängig. Die Ursache dafür sind die Bindungskräfte zwischen einzelnen Atomen beziehungsweise Molekülen. Durch Veränderung der Temperatur also Zuführen thermischer Energie ändern sich Abstände zwischen den Bindungspartnern und damit auch die *Kohäsions-* und *Adhäsionskräfte* in und zwischen den jeweiligen Phasen. Um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur zu erfassen, kann neben experimentellen Untersuchungen die *eötvössche Regel* (Gleichung 5.3) genutzt werden.

$$\sigma_{\text{mol}} = a [(T_{\text{krit}} - 6\text{K}) - T] \quad (5.3)$$

Dabei ist a die eötvössche Konstante und T_{krit} die Temperatur am kritischen Punkt der entsprechenden Flüssigkeit. σ_{mol} ist die molare Oberflächenspannung, welche die Arbeit beschreibt, um eine bestimmte Anzahl an Teilchen aus dem Inneren einer Phase an die Oberfläche zu bringen (Gleichung 5.4). Ziel ist es, dabei eine Vergleichbarkeit verschiedener Flüssigkeiten untereinander zu erreichen.

$$\sigma_{\text{mol}} \equiv \sigma \cdot v^{\frac{2}{3}} \quad (5.4)$$

Der Term $v^{\frac{2}{3}}$ steht hier für einen Flächenbezug des molaren Volumens. Ein würfelförmiges Volumenelement mit einer Stoffmenge von 1 mol hat eine Kantenlänge von $v^{\frac{1}{3}}$ und das Flächenelement damit einen Flächenbedarf von $v^{\frac{2}{3}}$ ([Wed97]).

Bei einem Versuch zur Messung der Oberflächenspannung und zum physikalischen Verständnis der Größe, wird ein Drahtbügel aus einer Flüssigkeit gezogen und die Kraft gemessen, die nötig ist, um die aufgespannte Haut abzureißen. Damit kann die Oberflächenspannung auch als eine Oberflächenkraft betrachtet werden [HMS99], welche auf die Randlinie des Drahtes wirkt und Gleichung 5.2 ergibt sich zu:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \left(\frac{dW}{dA} \right)_{T,p} = \left(\frac{F ds}{2l ds} \right)_{T,p} = \left(\frac{F}{2l} \right)_{T,p}. \quad (5.5)$$

Durch diese Linienkraft ist eine Flüssigkeit in gasförmiger Umgebung immer bestrebt, eine minimale Fläche bei konstantem Volumen einzunehmen, also seine potentielle Energie zu minimieren, was zu einer kugelförmigen Gestalt führt. Ist neben der Grenzfläche von gasförmiger und flüssiger Phase noch eine feste Oberfläche vorhanden, kommt es neben der Ausprägung einer kugelförmigen Oberfläche zu einem Benetzungsvorgang, welcher durch die *Adhäsionskräfte* zwischen Fluid und Feststoff entsteht. Dabei können grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden. Ist die *Adhäsionskraft* größer als die *Kohäsionskraft*, wirkt diese der Kugelform entgegen und es kommt zum *Benetzen* der Oberfläche. Der Kontaktwinkel θ welcher sich zwischen der Tangente der Flüssigkeitsoberfläche und der Festkörperoberfläche einstellt, ist in diesem Fall kleiner 90° . Ist die Adhäsionskraft kleiner als die Kohäsionskraft, ist der Kontaktwinkel θ größer 90° und es kommt nicht zum Benetzen der Oberfläche (Abbildung 5.2). Der Kontaktwinkel θ hat

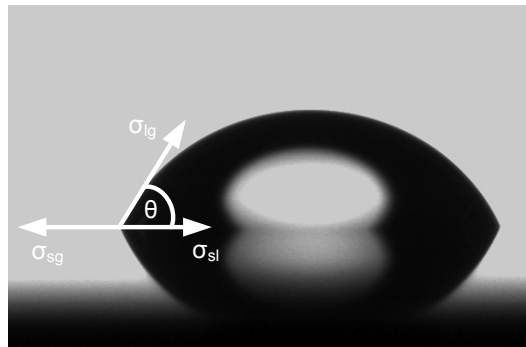


Abbildung 5.2: Kontaktwinkel und Grenzflächenspannungen

seinen Scheitelpunkt entlang einer um den Tropfen laufenden Linie, an der die drei Stoffe mit den Aggregatzuständen gasförmig (gaseous), flüssig (liquid) und fest (solid) zusammentreffen. Dabei treten zwischen den einzelnen Phasen Spannungszustände auf, die *Grenzflächenspannungen* zwischen gasförmiger und flüssiger Phase σ_{lg} , gasförmiger und fester Phase σ_{sg} sowie flüssiger und fester Phase σ_{sl} . Entscheidend für den Benetzungsgrad ist dabei das Verhältnis der Spannungen zueinander und die damit verbundene resultierende Linienkraft auf die Grenzlinie

der drei Phasen. Dieses Verhältnis wird durch die Young-Gleichung beschrieben (Gleichung 5.6).

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (5.6)$$

5.1.2 Herleitung der Kapillarkraft

Im Falle einer Kapillare kommt es, ähnlich wie bei der Betrachtung von einem Tropfen auf ebener Fläche, zu einem bestimmten Benetzungsgrad der Wandung. Hierbei kommt es zu einer resultierenden Kraft, welche sich aus den drei Grenzflächenspannungen ergibt und als Linienkraft am Umfang der Grenze zwischen gasförmiger, flüssiger und fester Phase wirkt (Abbildung 5.3). Für den Fall guter Benetzungseigenschaften, also einem Kontaktwinkel θ kleiner 90° , spricht man von Kapillaraszension. Ist θ größer 90° kommt es nicht zur Benetzung der Wandung und man spricht von Kapillardepression.

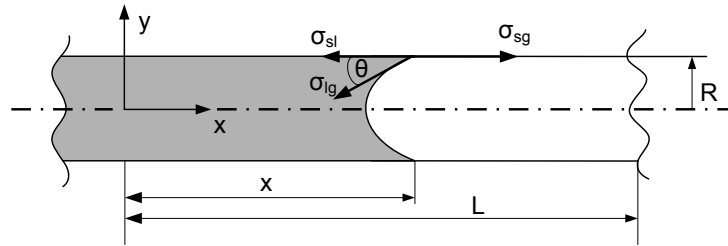


Abbildung 5.3: Teilweise benetzter, zylindrischer Mikrokanal mit der Geamtlänge L , der benetzten Länge x , dem Kapillarenradius R sowie den entsprechenden Linienspannungen σ

Für die Berechnung der Kraftkomponente, die durch den Kapillareffekt bedingt wird, kann eine Energiebilanz des Mikrokanals aufgestellt werden, welche die Oberflächenenergien des benetzten, des unbenetzten sowie der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas berücksichtigt. Nach Gleichung 5.2 lässt sich die Oberflächenenergie E_k , welche die Bewegung in der Kapillare beschreibt, durch das Produkt der beteiligten Oberfläche A und der zugehörigen Grenzflächenspannung σ darstellen. Für eine teilweise befüllte Kapillare ergibt sich damit aus der Summe des Energiebetrags der benetzten Fläche E_l , dem Energiebetrag der nicht benetzten Fläche E_g und einem Anteil E_0 , welcher die Energie des Reservoirs darstellt, mit dem die Kapillare befüllt wird. Für die Betrachtung der reinen kapillaren Kraft kann dieser Energiebetrag als konstant angenommen werden. Einen weiteren Beitrag liefert die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas. Diese kann jedoch aufgrund des geringen Oberflächenanteils im Vergleich zu den übrigen Flächen vorerst vernachlässigt werden ([YYT04]).

$$E_k = E_0 + E_l + E_g \quad (5.7)$$

Ersetzt man nun die Energien durch das Produkt aus beteiligter Fläche und Oberflächenspannung wie in Abbildung 5.3 dargestellt, erhält man:

$$E_k = E_0 + U_M \cdot x \cdot \sigma_{sl} + U_M \cdot (L - x) \cdot \sigma_{sg}. \quad (5.8)$$

U_M ist hier der Umfang, an dem die Spannung σ angreift. Durch Auflösen der Gleichung nach den geometrischen Größen und Umformen der Summe der Grenzflächenspannungen ergibt sich folgende Gleichung.

$$E_k = E_0 + U_M (L \cdot \sigma_{sg} + x (\sigma_{sl} - \sigma_{sg})) = E_0 + U_M (L \cdot \sigma_{sg} - x (\sigma_{sg} - \sigma_{sl})) \quad (5.9)$$

Setzt man nun Gleichung 5.6 in Gleichung 5.9 ein, lautet der Ausdruck für die resultierende Energie in der Kapillare:

$$E_k = E_0 + U_M (L \cdot \sigma_{sg} - x \cdot \sigma_{lg} \cos \theta). \quad (5.10)$$

Die an der Grenzfläche wirkende Kapillarkraft F_k kann über die Ableitung der Energie nach der entsprechenden Koordinate x ermittelt werden (Gleichung 5.11).

$$F_k = -\frac{dE_k}{dx} = U_M \sigma_{lg} \cos \theta. \quad (5.11)$$

Ermittlung der Grenzflächenspannung σ_{lg} mittels Steighöhenmessung

Der in Abbildung 5.2 eingeführte Kontaktwinkel θ kann, wie in der Abbildung dargestellt, experimentell auf einem Referenzmaterial ermittelt werden. Die zugehörige Grenzflächenspannung σ_{lg} hingegen ist jedoch neben der Temperatur auch maßgeblich von Geometrie und Struktur der Kontaktfläche abhängig. Hierfür ist es notwendig, neben einem geeigneten Modell fehlende Parameter aus einem Versuch zur Ermittlung der Steighöhe zu gewinnen (nach [Ngu04]). Die in den folgenden Kapiteln verwendeten Werte für σ_{lg} wurden aus einem Versuch zur Ermittlung der Steighöhe nach Abbildung 5.4 ermittelt. Dabei wird eine Kapillare senkrecht in ein Bad mit der zu untersuchenden Flüssigkeit getaucht. Durch Benetzen der Wandung beginnt die Flüssigkeit durch die in Gleichung 5.11 beschriebene Kapillarkraft nach oben zu steigen. Ab einer gewissen Höhe stellt sich im stationären Zustand für $t \rightarrow \infty$ in der Kapillare mit der Querschnittsfläche A_Q ein Gleichgewicht aus Kapillarkraft F_k und der Schwerkraft F_G mit:

$$F_G = mg = \rho A_Q h g \quad (5.12)$$

ein (5.13).

$$U_M \sigma_{lg} \cos \theta = \rho A_Q h g \quad (5.13)$$

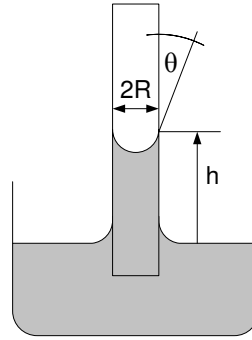


Abbildung 5.4: Steighöhe h einer Flüssigkeit in einer Kapillare im stationären Zustand unter Berücksichtigung der Schwerkraft

Umgestellt nach σ_{lg} lautet die Gleichung:

$$\sigma_{lg} = \frac{\rho g A_Q h}{U_M \cos \theta}. \quad (5.14)$$

5.1.3 Einfluss der Gewichtskraft auf kapillare Mikrosysteme

Oberflächenkräfte, wie die bereits beschriebenen Linienkräfte, sind im Bereich der Mikrosysteme meist deutlich größer als in der gleichen Dimension wirkende Gewichtskräfte. Das hat zur Folge, dass die Gewichtskraft meist schon in frühen Phasen der Modellbildung vernachlässigt wird. Bei den in Abschnitt 4 beschriebenen Anordnungen ist jedoch das langfristige Ziel eine Integration in den Packstoff selbst. Das hat zur Folge, dass nicht mehr auf klassische planare Herstellungsverfahren der Mikrosystemtechnik zurückgegriffen werden kann. Der Vorteil solcher Verfahren ist, dass steigende Kosten durch steigende Genauigkeiten und kleinere Auflösung der Strukturen durch eine gleichzeitige Steigerung der Stückzahl pro Fläche kompensiert werden. Die Stückzahl pro Fläche ist in der Packstoffherstellung allerdings vorgegeben, wodurch eine Miniaturisierung der Strukturen unweigerlich zu einer Kostensteigerung führt. Prinzipiell muss also die Option bestehen bleiben, die Dimension der Strukturen in Bereichen zu halten, in denen die Gewichtskraft noch relevant ist, um gleichzeitig die Herstellungskosten zu minimieren.

Aus dem Steighöhenversuch wird deutlich, dass die Gewichtskraftkomponente mit zunehmender Höhe an Bedeutung gewinnt. So lässt sich eine maximal zulässige Höhe in Abhängigkeit des Radius bestimmen, ab der die Gewichtskraft einen festgelegten kritischen Wert überschreitet und der Kapillarkraft entscheidend entgegenwirkt. Dieser Wert entspricht einer maximalen Länge ohne Richtungsänderung, sodass es irrelevant wird, wie die fertige Verpackung ausgerichtet ist. Als Designregel gilt: Das Verhältnis von Gewichtskraft F_G zur Kapillarkraft F_k ist

kleiner oder gleich einer definierten Abweichung ϵ (Gleichung 5.16).

$$\epsilon \geq \frac{F_G}{F_k} \quad (5.15)$$

Gleichung 5.11 und 5.12 eingesetzt ergeben:

$$\epsilon \geq \frac{\rho \pi R^2 h g}{2 \pi R \sigma_{lg} \cos \theta}. \quad (5.16)$$

Damit ergibt sich für die maximal zulässige Länge h eines Kanals in Abhängigkeit vom Radius R :

$$h \leq \epsilon \cdot \frac{2 \sigma_{lg} \cos \theta}{\rho g} \cdot \frac{1}{R}. \quad (5.17)$$

Die Berechnung der maximalen Kanallänge ist nur gültig für konstanten Druck und Temperatur. Neben der Grenzflächenspannung σ_{lg} und dem damit verbundenen Grenzwinkel θ ist auch die Dichte ρ der jeweiligen Flüssigkeit von Druck und Temperatur abhängig und muss bei der Modellbildung berücksichtigt werden.

5.1.4 Berechnung der Fließgeschwindigkeit mittels Navier-Stokes-Gleichung

Für die Gestaltung eines auf Kapillarität basierten Sensormoduls nach Abschnitt 4 wird mittels Navier-Stokes das entsprechende Differentialgleichungssystem aufgestellt. Basis ist dabei die Gültigkeit der Kontinuumstheorie, also dass die Knudsenzahl $K_n = \frac{\lambda}{L}$ viel kleiner als eins ist, was bei Flüssigkeiten im Gegensatz zu Gasen auch in Mikrosystemen in der Regel der Fall ist. λ ist die mittlere freie Weglänge und L die Dimension der Strukturen. Weiterhin werden die verwendeten Flüssigkeiten als *inkompressible Newtonsche Fluide* angesehen (Gleichung 5.18).

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = \vec{k} - \nabla p + \mu \cdot \Delta \vec{v} \quad (5.18)$$

Die Gleichung umfasst dabei fünf Teile: die lokale Beschleunigung $\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$, die konvektive Beschleunigung $(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$, einen Volumenkraftterm \vec{k} sowie einen Druckgradienten ∇p und die Reibung $\mu \cdot \Delta \vec{v}$, wobei μ die dynamische Viskosität und \vec{v} die Strömungsgeschwindigkeit ist. Volumenkräfte, die aus Trägheits- oder Schwerkrafteffekten resultieren, sollen für die Anwendung im Mikrobereich vernachlässigt werden, beziehungsweise ist die Umsetzung so geplant, dass diese keine Rolle spielen. Auf den konvektiven Anteil der Beschleunigung, bedingt durch Querschnittsänderungen oder allgemeine Änderungen der Kanalgeometrie, kann ebenfalls verzichtet werden, da in erster Linie der Einfluss von Temperatur auf die Dynamik in einem gleichförmigen Kanal betrachtet werden soll. Dieser Einfluss wird durch die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit an einem fixen Punkt im Kanal beschrieben, also die lokale Beschleunigung.

Die vereinfachte Form der *Navier-Stokes-Gleichung* lautet damit:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\nabla p + \mu \cdot \Delta \vec{v} \quad (5.19)$$

und vereinfacht auf eine eindimensionale Strömung in x-Richtung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right). \quad (5.20)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung ist bekannt, dass bei einem inkompressiblen Fluid $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ ist. Für die hier angenommene eindimensionale Strömung in x-Richtung ist damit $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$. Der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte $\frac{\mu}{\rho}$ wird in der Literatur als kinematische Viskosität ν bezeichnet. Eingesetzt in Gleichung 5.20 erhält man:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right). \quad (5.21)$$

Diese Gleichung dient im folgenden als Grundlage für alle weiteren Berechnungen. Der Druckgradient $\frac{\partial p}{\partial x}$ resultiert dabei aus der Kapillarkraft in dem System.

5.2 Vereinfachte analytische Modelle für verschiedene Querschnitte

5.2.1 Ansatz für kreisförmige Querschnitte

Die mathematische Beschreibung der Geschwindigkeitsprofile in Kanälen ist trotz der oben genannten Reduzierungen häufig eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche nur in Ausnahmefällen analytisch gelöst werden kann. Ein Beispiel stellt der kreisförmige Querschnitt aus Abbildung 5.5 dar. Ausgehend von Gleichung 5.21 werden der Druckgradient resultierend aus der Kapillarkraft und die Reibung durch eine zylindrische Geometrie beschrieben. Für den ersten Teil der Gleichung ergibt sich damit für eine zurückgelegte Strecke Δx und

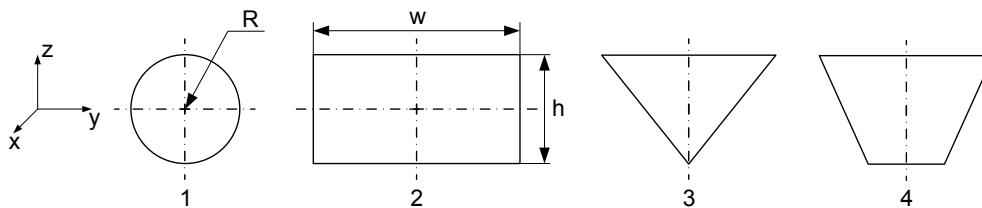


Abbildung 5.5: Darstellung verschiedener Kanalquerschnitte als Basis für analytische Modelle.
1 = Kreisquerschnitt mit Konstantem Radius R , 2 = Rechteck mit der Breite w und Höhe h , 3 = gleichschenkeliges Dreieck, 4 = Trapez

die Anfangsbedingung $x_0 = 0$ des Meniskus der Flüssigkeit ein Druckgradient von:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{2 \sigma_{lg} \cos \theta}{R x}. \quad (5.22)$$

Für den zweiten Druckgradienten in Gleichung 5.21 kann das *Hagen-Poiseuille-Gesetz* angewendet werden. In einer zylindrischen Kapillare mit konstantem Radius R und laminarer stationärer Strömung stellt sich eine Schichtströmung ein, bei der längs der Rohrachse zwischen den Flüssigkeitsmolekülen Schubspannung auftritt (siehe auch [OB04] und [Tru96]).

$$\tau = -\mu \frac{du}{dr} \quad (5.23)$$

Dabei ist $\frac{du}{dr}$ ein Geschwindigkeitsprofil, welches sich axialsymmetrisch über den Radius r vom Maximalwert u_{\max} bei $r = 0$ bis $u = 0$ am Rand der Kapillare bei $r = R$ einstellt. Außerdem gilt ein Kräftegleichgewicht zwischen einer Druckdifferenz dp , bezogen auf ein Flächenelement πr^2 und der Schubspannung τ , welche an der Mantelfläche $2\pi r dx$ der Kapillare wirkt:

$$\pi r^2 \cdot dp = \tau 2\pi r \cdot dx. \quad (5.24)$$

Nach τ umgestellt und in Gleichung 5.23 eingesetzt, ergibt sich für $\frac{du}{dr}$ der Ausdruck:

$$\frac{du}{dr} = -\frac{r}{2\mu} \frac{dp}{dx}. \quad (5.25)$$

Durch Integration und mit der Randbedingung, dass $u(r = R) = 0$ ist, erhält man:

$$u = -\frac{1}{4\mu} (R^2 - r^2) \frac{dp}{dx}. \quad (5.26)$$

Für die mittlere Geschwindigkeit $u_m(r = \frac{R}{2})$ im Kanal gilt damit:

$$u_m = \frac{dx}{dt} = -\frac{R^2}{8\mu} \frac{dp}{dx}. \quad (5.27)$$

Für den zweiten Druckgradienten in Gleichung 5.21 erhält man damit:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{8\mu}{R^2} \frac{dx}{dt}. \quad (5.28)$$

Setzt man Gleichung 5.22 und 5.28 in die vereinfachte Form der *Navier-Stokes-Gleichung* 5.21 ein, erhält man eine vereinfachte Form für zylindrische horizontale Anordnungen bei laminaren Strömungsverhältnissen.

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{2 \sigma_{lg} \cos \theta}{R x} - \frac{\mu}{\rho} \frac{8}{R^2} \frac{dx}{dt} \quad (5.29)$$

Die analytische Lösung der Differentialgleichung wird in [Ngu04] gezeigt. Gleichung 5.29 gibt Einblick in den generellen Zusammenhang zwischen Kapillarkraft und Reibung im Kanal, allerdings lässt sie keine Aussagen über das detaillierte Geschwindigkeitsprofil oder die Form des Meniskus an der Phasengrenze zu und kann nur als Näherung für zylindrische Systeme gelten.

5.2.2 Vereinfachter Ansatz für rechteckige Querschnitte

Für Querschnitte die keine kreisrunde Form haben, kann der Reibungsterm von Gleichung 5.21 nicht mehr über das *Hagen-Poiseuille-Gesetz* hergeleitet werden, da in vielen Fällen weder über den gesamten Modellverlauf mit Zylinderkoordinaten gearbeitet werden kann, noch die Symmetriebedingungen gelten, die der Herleitung von Gleichung 5.23 bis 5.28 zugrunde liegen. Eine mögliche Vereinfachung für rechteckige Querschnitte wird in [YYT04] und [RL06] vorgestellt. Der durch die Kapillarkraft wirkende Druckgradient aus Gleichung 5.21 $\frac{\partial p}{\partial x}$ wird hier zu einem Differenzenquotient vereinfacht. Wie in Gleichung 5.11 dargestellt, wird ein Ausdruck für die Oberflächenenergie nach der Bewegungsrichtung abgeleitet. Dabei wird eine benetzte Mantelfläche A_M um eine Dimension auf eine Line U_M , an der die Linienkraft aus Gleichung 5.30 angreift, reduziert. Diese Kraft bezogen auf eine Querschnittsfläche A_Q im durchströmten Kanal ergibt einen Druck, genauer das Druckgefälle über die zurückgelegte Strecke x_M . Durch das Einsetzen der zurückgelegten Strecke im Kanal in die Gleichung, wird aus dem totalen Differential ein Differenzquotient, wie in Gleichung 5.30 dargestellt.

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{F_k}{A_Q x_M} = \frac{A_M \sigma_{lg} \cos \theta}{A_Q x_M^2} = \frac{U_M \sigma_{lg} \cos \theta}{A_Q x_M} \quad (5.30)$$

Hier ist F_k die Kapillarkraft aus Gleichung 5.11, x_M die Position des Meniskus in der Kapillare und A_Q die Querschnittsfläche der Kapillare. Bei einem rechteckigen Querschnitt mit den Kantenlängen w und b erhält man durch einsetzen für $A_Q = w \cdot b$ und für $U_M = 2(w + b)$ den Ausdruck in Gleichung 5.31:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{2 \left(\frac{1}{w} + \frac{1}{b} \right) \sigma_{lg} \cos \theta}{x_M}. \quad (5.31)$$

An dieser Stelle wird deutlich, dass eine erste Vereinfachung der Geometrie des Meniskus vorgenommen wird, da sich weder der Umfang, noch die wirksame Querschnittsfläche des Phasenüberganges durch ein einfaches Rechteck beschreiben lassen, beziehungsweise eine rechteckige Fläche.

Für die Beschreibung der Reibung im Kanal wird für die Geschwindigkeitsverteilung ein Paraboloid als Ansatz gewählt, da dies den Randbedingungen für reibungsbehaftete Kanalwände genügt. Betrachtet man dabei jedoch insbesondere den Bereich der Kanalkanten (Abbildung 5.6), wird klar, dass auch hier die Beschreibung nicht uneingeschränkt genutzt werden kann. Ein

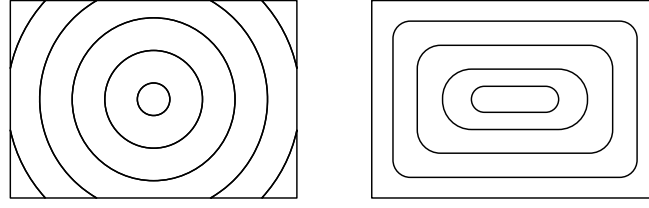


Abbildung 5.6: links: Potentiallinien des Geschwindigkeitsprofils mit Parabolischem Ansatz nach [YYT04] und [RL06] , rechts: Modell mit Berücksichtigung der reibungsbehafteten Kanalwände „no-Slip-Boundary conditions“

Paraboloid, das durch einen rechteckigen Kanal geschnitten wird, beschreibt zwar hinreichend genau die Form des Meniskus, allerdings nicht das zugehörige Geschwindigkeitsprofil, da in den Kanten der Kanalstrukturen auch Reibung auftritt und die Geschwindigkeit dort auch null ist. Diese Annahme widerspricht dem Verlauf der Potentiallinien eines Paraboloids (siehe Abbildung 5.6 links). Für erste Dimensionierungen eines Kanals und ohne die Notwendigkeit eines exakten Geschwindigkeitsprofils ist der Ansatz laut [YYT04] und [RL06] jedoch praktikabel, zumal in [YYT04] explizit von einer Kanalgeometrie ausgegangen wird, bei der eine Seite des Kanals deutlich größer ausfällt als die andere und damit die Randeffekte in den Ecken vernachlässigbar werden. Für besagten Ansatz wird für die Geschwindigkeit u in x -Richtung eine parabelförmige Abhängigkeit von z und y angenommen und mit der mittleren Geschwindigkeit des Meniskus in x -Richtung ($\frac{dx_M}{dt}$) multipliziert:

$$u = \frac{dx_M}{dt} \left(1 - \left(\frac{2y}{b} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{2z}{w} \right)^2 \right). \quad (5.32)$$

Damit ergibt sich für die partiellen Ableitungen:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{d^2 x_M}{dt^2} \left(1 - \left(\frac{2y}{b} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{2z}{w} \right)^2 \right), \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{dx_M}{dt} \left(1 - \left(\frac{2z}{w} \right)^2 \right) \left(-\frac{8}{b^2} \right), \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{dx_M}{dt} \left(1 - \left(\frac{2y}{b} \right)^2 \right) \left(-\frac{8}{w^2} \right). \quad (5.35)$$

Für eine bessere Übersicht werden nun folgende Terme zusammengefasst:

$$\Gamma_0 = 2 \left(\frac{1}{w} + \frac{1}{b} \right) \sigma_{lg} \cos \theta \quad (5.36)$$

$$\Gamma_1 = \left(1 - \left(\frac{2y}{b}\right)^2\right) \left(1 - \left(\frac{2z}{w}\right)^2\right) \quad (5.37)$$

$$\Gamma_2 = 8\mu \left(\left(1 - \left(\frac{2z}{w}\right)^2\right) \frac{1}{b^2} + \left(1 - \left(\frac{2y}{b}\right)^2\right) \frac{1}{w^2} \right) \quad (5.38)$$

Setzt man Gleichung 5.32 bis 5.38 in die vereinfachte *Navier-Stokes-Gleichung* 5.21 ein, erhält man:

$$\Gamma_1 \frac{d^2 x_M}{dt^2} = \frac{\Gamma_0}{\rho \cdot x_M} - \frac{\Gamma_2}{\rho} \frac{dx_M}{dt} \quad (5.39)$$

Als Lösung erhält man nach [RL06] mit entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen der reibungsbehafteten Kanalwände folgenden Term:

$$x_M = \sqrt{x_0^2 + \frac{2\Gamma_0}{\Gamma_2} \cdot t} \quad (5.40)$$

Ziel soll nun sein, den Druckgradienten und den Reibungsterm so zu ersetzen, dass eine Art parametrische Bemessungsgleichung entsteht, welche zwar nur geometrische und stoffliche Parameter enthält, jedoch ohne die Festlegung auf eine konkrete Geometrie auskommt. Dabei soll als erstes ein Ausdruck für den Druckgradienten bestimmt werden. Dieser beinhaltet bei Vernachlässigung der Schwerkraft lediglich die Kapillarkraft als Ursache für den Gradienten.

5.3 Analytische Modellbildung rechteckiger Kanäle unter Berücksichtigung von Geschwindigkeitsprofil und Geometrie des Meniskus

Die vorgestellten Modelle geben den qualitativen Verlauf einer kapillaren Strömung in einem kreisförmigen beziehungsweise rechteckigen Kanal mit hohem Aspektverhältnis wieder. Die Strömungsverhältnisse in den Kanalkanten werden jedoch auch im Ansatz von [YYT04] und [RL06] durch die Betrachtung des Strömungsprofils als ein Paraboloid stark vereinfacht. Diese Vereinfachung reduziert den Freiheitsgrad des gesamten Modells und senkt auch die Genauigkeit der Lösung für Kanäle mit kleinen Aspektverhältnissen. Ziel ist es nun, eine Funktion zu generieren, bei der Kanalhöhe und -breite als Stellgröße auftreten und die kapillare Strömung in einem rechteckigen Kanal ohne Einschränkung des Aspektverhältnisses wiedergegeben wird. Die Herausforderung besteht darin, das sogenannte Milleniumproblem der dreidimensionalen *Navier-Stokes-Gleichung* so zu vereinfachen, dass die entscheidenden Informationen nicht verloren gehen und trotzdem eine analytische Lösung erreicht wird. Für eine ausführlichere Beschreibung der dynamischen Vorgänge in Kapillaren ist eine detailliertere Betrachtung des

Geschwindigkeitsprofils und der Geometrie des Meniskus notwendig. Hierfür müssen die Terme der vereinfachten *Navier-Stokes-Gleichung* 5.21 einzeln bestimmt und mittels stofflichen und geometrischen Größen beschrieben werden.

5.3.1 Bestimmung des Druckgradienten der Kapillarkraft in einem quadratischen Querschnitt

Der Druckabfall in einem Kanal mit einem bewegten Meniskus hat die Form einer Sprungfunktion. Der Druck p ist im Bereich des befüllten Kanals konstant auf einem Maximalwert und fällt im Bereich des nicht benetzten Kanalstückes auf einen definierten Druck p_0 . Als Ansatz für die analytische Beschreibung dient dabei eine Näherung an die *Heavisidefunktion* H (Gleichung 5.41), da ein Differenzenquotient wie in Abschnitt 5.2 keine zeitlich exakte Beschreibung liefern kann.

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \text{undef.} & x = 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (5.41)$$

Die Ableitung nach dem Weg x wird durch die *Dirac-Delta-Funktion* δ beschrieben (Gleichung 5.42).

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases} \quad (5.42)$$

Die Beschreibung des Meniskus mit Hilfe einer Stufe ist für eine Betrachtung der Bewegung der Flüssigkeit im Kanal eine geeignete Methode, vereinfacht die Oberfläche des Meniskus allerdings zu einer Rechteckfläche und kann damit nicht die Druckverteilung entlang der Phasengrenze beschreiben. Für die Zielstellung einer Weg-Zeit-Funktion der Meniskusposition ist dies jedoch nicht von Interesse und die Vereinfachung damit zulässig.

Eine analytische Näherung der Heaviside-Funktion kann durch Grenzwerte verschiedener Funktionen erreicht werden. In Abbildung 5.7 kann über Variieren des Grenzwertes der Funktion in Gleichung 5.43 der Sprung angenähert werden:

$$H(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + e^{-\frac{x}{\epsilon}}} \quad (5.43)$$

Geht man davon aus, dass die Sprungfunktion des Drucks von einem Maximaldruck p um eine Differenz Δp auf den Druck p_0 abfällt, dann kann als Ansatz Gleichung 5.44 verwendet

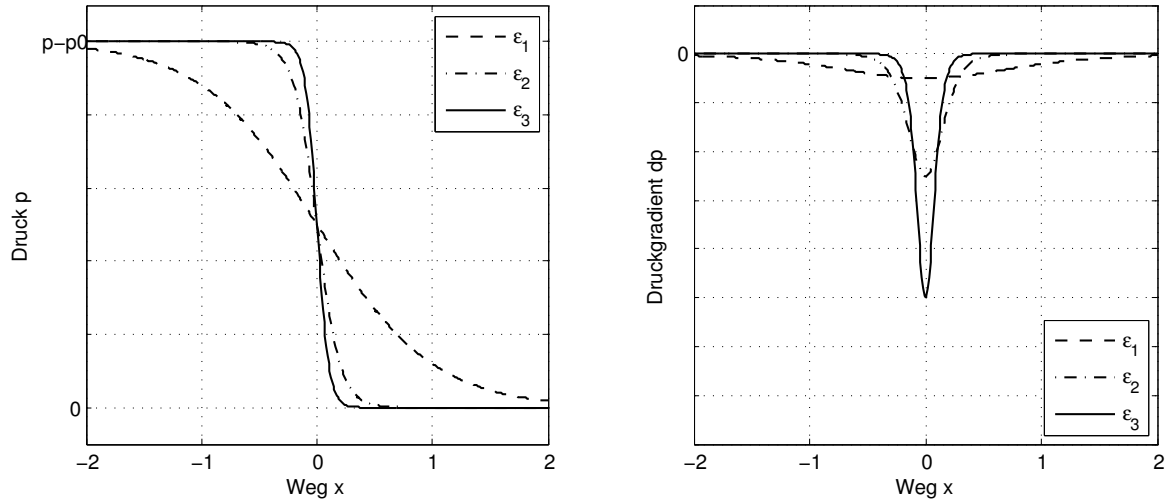


Abbildung 5.7: links: angenäherte Heaviside-Funktion, rechts: Ableitung der Heaviside-Funktion

werden.

$$H_1(x) = (p - p_0) - \frac{(p - p_0)}{1 + e^{-\frac{x}{\epsilon}}} \quad (5.44)$$

Abgeleitet nach x erhält man für den Druckgradienten eine Näherung der *Dirac-Delta-Funktion* (Gleichung 5.45).

$$\delta_1(x) = -\frac{(p - p_0) e^{-\frac{x}{\epsilon}}}{\left(1 + e^{-\frac{x}{\epsilon}}\right)^2 \epsilon} \quad (5.45)$$

Eine weitere Möglichkeit einer genäherten analytischen Beschreibung der *Heaviside-Funktion*, welche auch stetig differenzierbar ist, wird in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Gleichungen für die abgebildeten Graphen von $H(x)$ und $\delta(x)$ lauten:

$$H_2(x) = (p - p_0) - (p - p_0) e^{-e^{-\frac{x}{\epsilon}}} \quad (5.46)$$

$$\delta_1(x) = -\frac{(p - p_0) e^{-\frac{x}{\epsilon}} e^{-e^{-\frac{x}{\epsilon}}}}{\epsilon} \quad (5.47)$$

Der Faktor ϵ in den Gleichungen 5.44 bis 5.47 hängt unmittelbar mit der Steilheit der Sprungfunktion beziehungsweise der Impulsbreite zusammen und muss entsprechend sinnvoll gewählt werden, um den Bereich der Meniskuskrümmung abzudecken.

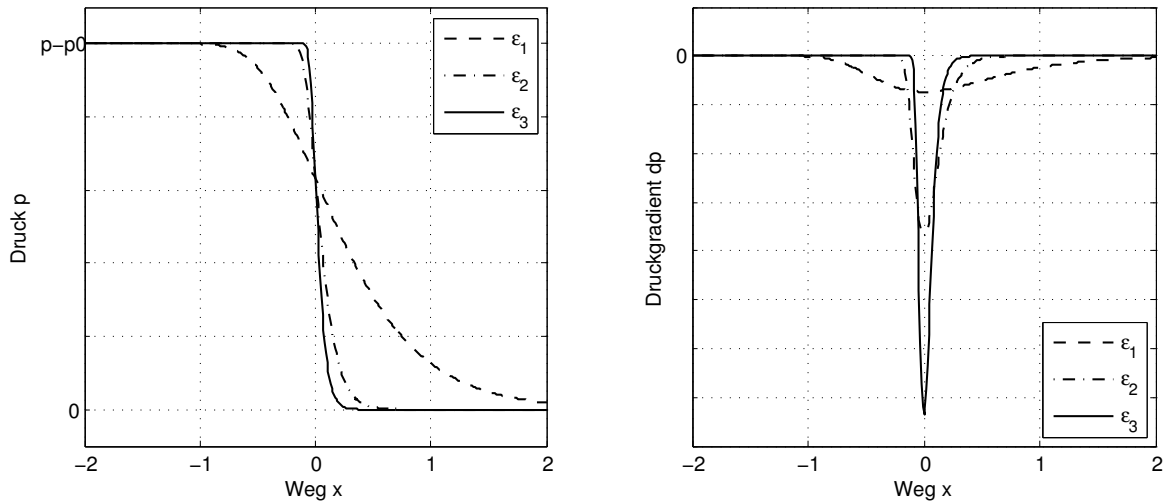


Abbildung 5.8: links: angenäherte Heaviside-Funktion, rechts: Ableitung der Heaviside-Funktion

5.3.2 Bestimmung des Maximaldruckes p_k

Um den Maximalwert des Drucks p_k in der Kapillare als Höhe der Stufenfunktion zu ermitteln, muss die wirkende Kapillarkraft F_k auf die zugehörige Fläche des Meniskus A_Q ermittelt werden.

$$p_k = \frac{F_k}{A_Q} \quad (5.48)$$

Aus 5.11 ist bekannt, dass die Kapillarkraft F_k direkt vom benetzten Umfang U_M abhängt. Darum ist es notwendig diesen Umfang möglichst exakt zu beschreiben.

Die Form der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit in einem Kanal wird im folgenden durch ein Paraboloid beschrieben (Abbildung 5.9). Für den Fall des quadratischen Querschnittes ist es ein Rotationsparaboloid. In dem quadratischen Kanal wird das Paraboloid durch die Seitenwände geschnitten. Die Dreiphasenkontaktlinie beziehungsweise der Umfang U_M ist damit die Summe der vier Schnittkanten zwischen Rotationsparaboloid und Seitenwänden. Um die Kraft F_k zu berechnen, benötigt man die Kurvenlänge der jeweiligen Parabeln nach [BS08]. Für das Beispiel in der x-y-Ebene lautet die allgemeine Gleichung der Parabel:

$$x = \frac{y^2}{2p} \quad (5.49)$$

Die Länge eines Parabelstückes s kann über ein infinitesimal kleines Anstiegsdreieck der Parabel wie in Abbildung 5.10 ermittelt werden:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 \quad (5.50)$$

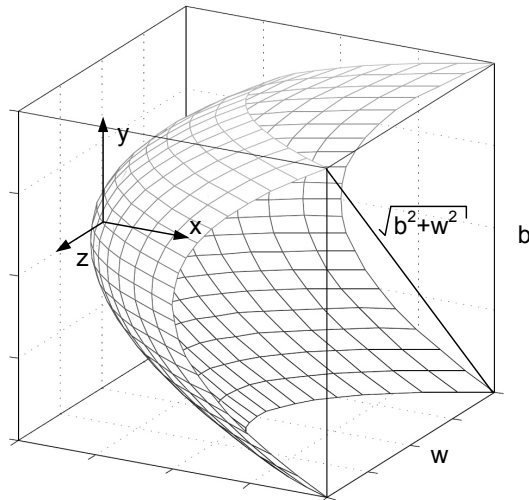


Abbildung 5.9: Rotationsparaboloid in einem rechteckigen Kanal mit den Kantenlängen b und w

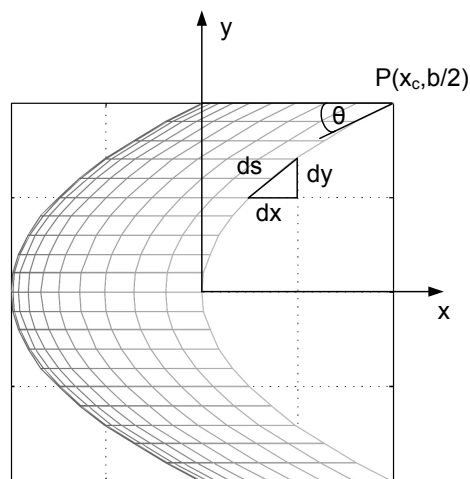


Abbildung 5.10: Phasenlinie als parabelförmige Schnittkante in der x - y -Ebene

$$\frac{ds^2}{dy^2} = \frac{dx^2}{dy^2} + 1 \quad (5.51)$$

$$s = \int_0^{\frac{b}{2}} \sqrt{\frac{dx^2}{dy^2} + 1} dy = \int_0^{\frac{b}{2}} \sqrt{\left(\frac{y}{p}\right)^2 + 1} dy \quad (5.52)$$

Zur Lösung des Integrals werden die Substitution $\frac{y}{p} = \sinh t$ und $dy = p \cosh t dt$ vorgenommen.

$$s = \int_0^{\frac{b}{2}} \sqrt{\sinh^2 t + 1} p \cosh t dt \quad (5.53)$$

Mit $\sinh^2 t + 1 = \cosh^2 t$ und einigen Umwandlungen wie in Gleichung 5.54 dargestellt kann das Integral gelöst werden.

$$s = \int_0^{\frac{b}{2}} p \cosh^2 t dt = \int_0^{\frac{b}{2}} p \frac{\cosh(2t) + 1}{2} dt = p \left(\int_0^{\frac{b}{2}} p \frac{\cosh(2t)}{2} dt + \int_0^{\frac{b}{2}} \frac{1}{2} dt \right) = p \left(\frac{1}{4} \sinh(2t) + \frac{1}{2} t \right)_0^{\frac{b}{2}} \quad (5.54)$$

Durch die Rücksubstitution mit $t = \operatorname{arsinh}\left(\frac{y}{p}\right)$ ergibt sich:

$$s = p \left(\frac{1}{4} \sinh \left(2 \operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right)_0^{\frac{b}{2}}. \quad (5.55)$$

Mit dem Ausdruck $\sinh \left(2 \operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right) = 2 \sinh \left(\operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right) \cosh \left(\operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right)$ wird Gleichung 5.56 zu:

$$s = p \left(\frac{1}{2} \sinh \left(\operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right) \cosh \left(\operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right)_0^{\frac{b}{2}}. \quad (5.56)$$

Durch Rücktransformation von $\cosh \frac{y}{p} = \sqrt{1 + \sinh^2 \frac{y}{p}}$ kann der gesamte Ausdruck auf sinh-Funktionen rückgeführt werden.

$$s = p \left(\frac{y}{2p} \sqrt{1 + \sinh^2 \frac{y}{p}} + \frac{1}{2} \operatorname{arsinh} \frac{y}{p} \right)_0^{\frac{b}{2}} \quad (5.57)$$

Der noch verbleibende Ausdruck für die arsinh-Funktion kann ersetzt werden durch $\operatorname{arsinh} \frac{y}{p} = \ln \left(\frac{y}{p} + \sqrt{1 + \left(\frac{y}{p} \right)^2} \right)$. Damit ergibt sich für die Länge der Parabel pro Quadrant:

$$s = \left[\frac{p}{2} \left(\frac{y}{p} \sqrt{1 + \left(\frac{y}{p} \right)^2} + \ln \left(\frac{y}{p} \sqrt{1 + \left(\frac{y}{p} \right)^2} \right) \right) \right]_0^{\frac{b}{2}}. \quad (5.58)$$

Für den gesuchten Umfang U_M ergibt sich damit für den Fall des quadratischen Kanalquerschnittes:

$$U_M = 8 \cdot [s]_0^{\frac{b}{2}}. \quad (5.59)$$

Für die Bestimmung von p ist eine Nebenrechnung mit den Randbedingungen bei $y = \frac{b}{2}$ erforderlich. Für die allgemeine Form der Parabel gilt:

$$y^2 = 2px. \quad (5.60)$$

Betrachtet man zunächst nur den Bereich im ersten Quadranten mit $0 \leq y \leq \frac{b}{2}$, gilt:

$$y = \sqrt{2px} \quad (5.61)$$

und

$$\frac{dy}{dx} = \frac{p}{\sqrt{2px}}. \quad (5.62)$$

Setzt man nun die Werte für den Punkt $P \left(\frac{b}{2}, x_M \right)$ ein, ergibt sich für x_M :

$$y^2 = \frac{b^2}{4} = 2px_M \quad (5.63)$$

und

$$x_M = \frac{b^2}{8p}. \quad (5.64)$$

Weiterhin gilt an dem Punkt für die Ableitung:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{p}{\sqrt{2px_M}} = \tan \theta. \quad (5.65)$$

Damit ist der Wert für p im Punkt $P\left(\frac{b}{2}, x_M\right)$:

$$p = 2x_M \tan^2 \theta = \frac{b}{2} \tan \theta. \quad (5.66)$$

Setzt man $y = \frac{b}{2}$ und p in Gleichung 5.53 ein, so erhält die Länge der halben Parabel aus Abbildung 5.10.

$$s = \frac{b}{4} \tan \theta \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} + \ln \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} \right) \right) \quad (5.67)$$

Nach der analytischen Beschreibung der Kapillarkraft folgt die Formulierung für die wirksame Fläche in Form eines Rotationsparaboloids, das von dem Kanal mit quadratischem Querschnitt geschnitten wird (Abbildung 5.9). Auch hier soll die Annahme gelten, dass der Kontaktwinkel die erste Ableitung der Parabel am Berührungspunkt P bildet. Hier ist die Öffnung der Parabelkurve jedoch wie im Fall der x-y-Ebene $\frac{b}{2}$ beziehungsweise $\frac{w}{2}$ für die x-z-Ebene. Die Öffnung der Parabel, die durch Rotation den Paraboloid formt, ist die Diagonale durch den Kanal.

$$x = \frac{y^2}{2p} + \frac{z^2}{2p} \quad (5.68)$$

Für die Berechnung des Oberflächeninhaltes der Paraboloidfläche wird eine Koordinatentransformation in Zylinderkoordinaten vorgenommen und der Vektor w aufgestellt. Dafür wird für $y = \sqrt{2p} r \cos \phi$ und $z = \sqrt{2p} r \sin \phi$ eingesetzt, was für den Wert $x = r^2$ ergibt (siehe [MV01], [Hem05] und [BS08]).

$$w = \begin{pmatrix} r^2 \\ \sqrt{2p} r \cos \phi \\ \sqrt{2p} r \sin \phi \end{pmatrix} \quad (5.69)$$

Der Flächeninhalt ergibt sich dabei aus dem Integral über das Kreuzprodukt der partiellen Ableitungen des Vektors w nach den Größen r und ϕ .

$$w_r = \begin{pmatrix} 2r \\ \sqrt{2p} \cos \phi \\ \sqrt{2p} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (5.70)$$

$$w_\phi = \begin{pmatrix} r^2 \\ -\sqrt{2p} r \sin \phi \\ \sqrt{2p} r \cos \phi \end{pmatrix} \quad (5.71)$$

Der Betrag des Kreuzproduktes kann zusammengefasst werden zu:

$$|w_r \times w_\phi| = \left| \begin{pmatrix} 2pr \\ -2\sqrt{2p} r^2 \cos \phi \\ -2\sqrt{2p} r^2 \sin \phi \end{pmatrix} \right| \quad (5.72)$$

, beziehungsweise

$$|w_r \times w_\phi| = \sqrt{4p^2 r^2 + 8pr^4 \cos^2 \phi + 8pr^4 \sin^2 \phi} = 2pr \sqrt{\frac{2r^2}{p} + 1}. \quad (5.73)$$

Das Integral für die Oberfläche des Paraboloids ergibt sich damit zu:

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^R |w_r \times w_\phi| dr d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^R 2pr \sqrt{\frac{2r^2}{p} + 1} dr d\phi. \quad (5.74)$$

Die Grenzen sind dabei ein Vollkreis mit 2π und der Radius R . Der Radius wird dabei als konstanter Wert angenommen, tatsächlich beschreibt der Radius jedoch ein Quadrat. Die Oberfläche des Paraboloids wird durch die Kanalwände um einen wesentlichen Betrag verkleinert, was durch das Integral aus 5.74 nicht berücksichtigt werden kann. Gleichzeitig ist in Abbildung 5.9 zu sehen, dass die Schnittebenen eine neue dreidimensionale Figur formen. Die Oberfläche lässt sich dabei vereinfachen auf die Bewegung einer Hyperbel, beispielsweise in der x-z-Ebene, entlang der Hyperbel in x-y-Ebene. Die Berechnung für die wirksame Oberfläche in einem quadratischen Kanal lässt sich damit reduzieren auf:

$$A_Q = 4 \cdot s^2 = \frac{b^2}{4} \tan^2 \theta \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} + \ln \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} \right) \right)^2. \quad (5.75)$$

So bleibt, im Gegensatz zum Ansatz einer quadratischen Meniskusfläche, die Abhängigkeit des Kontaktwinkels innerhalb der Fläche erhalten. Der Unterschied zwischen den beiden Modellen ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Es wird deutlich, dass insbesondere für Kontaktwinkel kleiner fünfzig Grad der Unterschied signifikant ist.

5.3.3 Erweiterung des Modells auf rechteckige Querschnitte

Für den Fall, dass es sich bei dem Rohrquerschnitt nicht um ein Quadrat, sondern ein Rechteck mit den Kanten $w \neq b$ handelt, kann die Form des Meniskus mit einem elliptischen Paraboloid beschrieben werden.

$$x = \frac{y^2}{2p} + \frac{z^2}{2q} \quad (5.76)$$

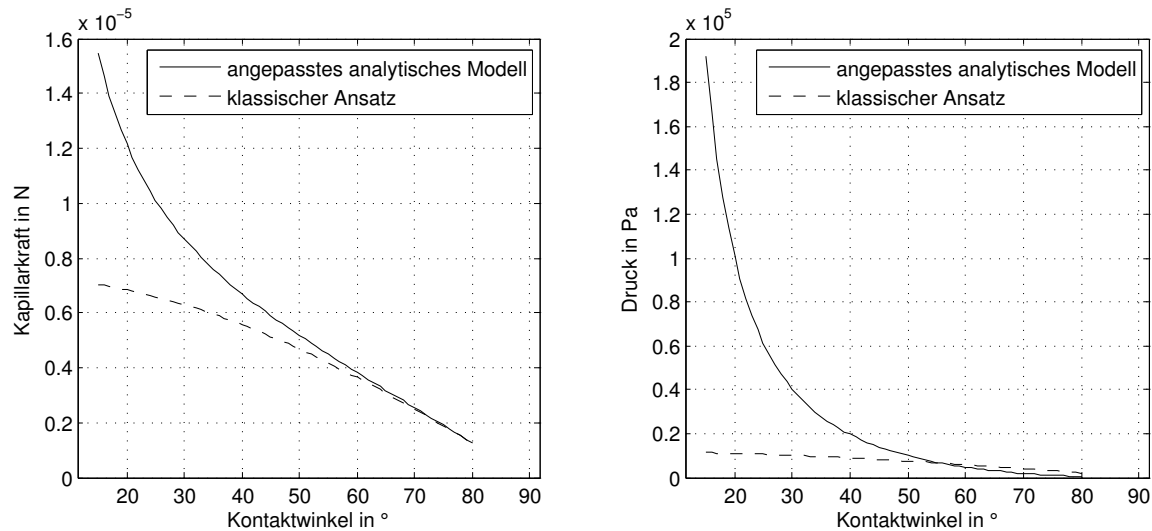


Abbildung 5.11: links: Vergleich der Kapillarkraft nach klassischem Ansatz (rechteckiger Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase) und angepasstem Ansatz (zusammengesetztes Paraboloid als Grenzschicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase); rechts: Vergleich des Kapillardrucks nach klassischem Ansatz (rechteckiger Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase) und angepasstem Ansatz (zusammengesetztes Paraboloid als Grenzschicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase)

Durch den zusätzlichen Parameter q ist es allerdings nicht mehr möglich das Oberflächenintegral analytisch zu lösen. Ein alternativer Ansatz ist eine zusammengesetzte Funktion aus einem parabolischem Zylinder und Rotationsparaboloiden-Halbschalen an den Randbereichen, wie in Abbildung 5.12 dargestellt. Auf diese Weise können sowohl der für die Kapillarkraft F_k benötigte Umfang U_M als auch die Oberfläche des zusammengesetzten Meniskus A_Q durch Superposition der einzelnen Oberflächen dargestellt werden. Für den Umfang ergibt sich daher analog Gleichung 5.59 die Parabelform zuzüglich der Differenzlänge der Seiten des Kanals für den Fall $b < w$:

$$U_M = 8 \cdot [s]_0^{\frac{b}{2}} + 2 \cdot (w - b). \quad (5.77)$$

Setzt man Gleichung 5.54 in Gleichung 5.77 ein, erhält man die Beschreibung des Umfangs in Abhängigkeit des Kontaktwinkels:

$$U_M = 2b \tan \theta \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} + \ln \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} \right) \right) + 2 \cdot (w - b). \quad (5.78)$$

Mit der Vorgabe $b < w$ kann die Oberfläche des Meniskus ebenfalls durch die zusammengesetzte Fläche des Rotationsparaboloids aus Gleichung 5.74 und der Fläche eines parabolischen

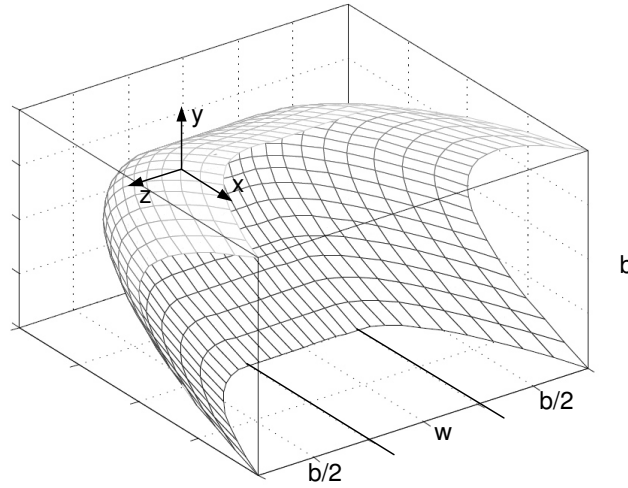


Abbildung 5.12: Zusammengesetztes Profil aus Rotationsparaboloid und parabolischen Zylinder in einem rechteckigen Kanal mit den Kantenlängen b und $b + w$

Zylinders ermittelt werden:

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^R 2pr \sqrt{\frac{2r^2}{p} + 1} dr d\phi + 2 \cdot [s]_0^{\frac{b}{2}} \cdot (w - b). \quad (5.79)$$

Die exakte Berechnung der Oberfläche lässt sich wie für den rechteckigen Fall auf eine Bewegung der Hyperbel $2s$ entlang der Strecke $2s + w - b$ zusammenfassen:

$$A_Q = \frac{b^2}{4} \tan^2 \theta \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} + \ln \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} \right) \right) \cdot \left(\frac{b^2}{4} \tan^2 \theta \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} + \ln \left(\frac{1}{\tan \theta} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\tan \theta} \right)^2} \right) \right) + w - b \right). \quad (5.80)$$

Der Einfluss der Geometrie des Kanals auf Kraft- und Druckgradienten ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

Setzt man die Kapillarkraft F_K aus Gleichung 5.11 und die zugehörige Oberfläche A_Q in die Ausgangsgleichung für den Maximaldruck ein, erhält man den analytischen Ausdruck:

$$p_K = \frac{8s\sigma_{lg} \cos \theta}{2s(2s + w - b)}. \quad (5.81)$$

Für den Sonderfall eines quadratischen Querschnitts vereinfacht sich Gleichung 5.81 zu:

$$p_K = \frac{2\sigma_{lg} \cos \theta}{s}. \quad (5.82)$$

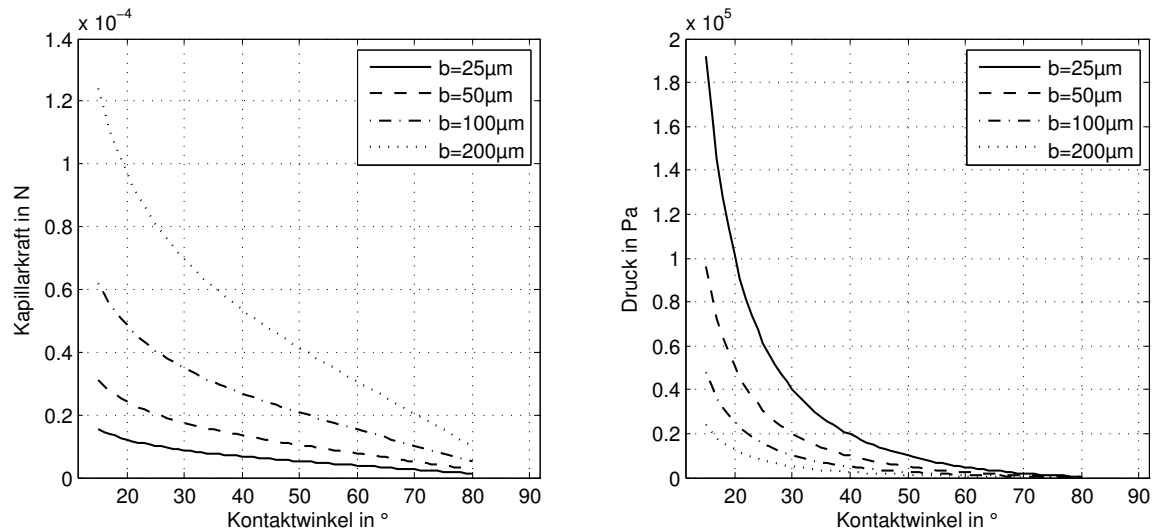


Abbildung 5.13: links: Vergleich der Kapillarkraft nach angepasstem Ansatz (zusammengesetztes Paraboloid als Grenzschicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase) für verschiedene Kanalabmessungen; rechts: Vergleich des Kapillardrucks nach angepasstem Ansatz (zusammengesetztes Paraboloid als Grenzschicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase) für verschiedene Kanalabmessungen

5.3.4 Analytische Lösung der vereinfachten Navier-Stokes-Gleichung für quadratische und rechteckige Kanäle

Ausgangspunkt für die *Navier-Stokes-Gleichung* 5.83 ist eine lineare partielle DGL, die in ihrer Struktur einer zweidimensionalen Wärmeleitungsgleichung ähnelt (nach [MW75] und [BS08]).

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dx} + \nu \left(\frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right) \quad (5.83)$$

Für die Typenbestimmung der gegebenen Gleichung wird die Diskriminante der allgemeinen Form für drei unabhängige Variablen betrachtet. Für die Lösung der elliptischen partiellen DGL 2. Ordnung wird der Separationsansatz gewählt. Ziel ist dabei, eine Substitution zu finden, bei der die einzelnen Variablen und deren Ableitungen in Produktform auftreten und so getrennt voneinander betrachtet werden können. Damit ist es möglich, die partielle DGL in einzelne gewöhnliche lineare DGLn zu zerlegen und diese zu lösen. Im vorliegenden Fall lautet die Substitution wie folgt:

$$u(x, y, z, t) = X(x) Y(y) Z(z) T(t) \quad (5.84)$$

Die einzelnen Ableitungen aus Gleichung 5.83 lauten:

$$\frac{du}{dt} = XYZ\dot{T} \quad (5.85)$$

$$\frac{d^2u}{dy^2} = XY''ZT \quad (5.86)$$

$$\frac{d^2u}{dz^2} = XYZ''T. \quad (5.87)$$

Im Folgenden wird analog der Vorgehensweise bei gewöhnlichen DGLn zuerst die Lösung der homogenen DGL und anschließend die spezielle oder partikuläre Lösung ermittelt.

Lösen der homogenen PDGL

Die homogene Form der Gleichung 5.83 lautet:

$$0 = \frac{du}{dt} - v \left(\frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right). \quad (5.88)$$

mit der Substitution aus Gleichung 5.87 ergibt sich:

$$0 = -XYZ\dot{T} + vXY''ZT + vXYZ''T. \quad (5.89)$$

Durch Division mit $u(x, y, z, t) = X(x)Y(y)Z(z)T(t)$ erhält man die Darstellung aus Gleichung 5.90, bei der alle Variablen in Summanden getrennt auftreten.

$$0 = -\frac{\dot{T}}{T} + v \left(\frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} \right) \quad (5.90)$$

Dabei wird deutlich, dass die Lösung der homogenen partiellen DGL nicht mehr von x abhängig ist. Eine Interpretation dieser Gleichung ist ein endlich langes vollständig durchströmtes Rohr mit einer zeitlich veränderlichen Strömungsgeschwindigkeit und einem von y und z abhängigen Strömungsprofil.

$$u_h(x, y, z, t) = u(y, z, t) \quad (5.91)$$

Im nächsten Schritt werden die Eigenwerte λ_k der gewöhnlichen DGLn eingeführt. Da die Variablen nun schrittweise auf je eine Seite überführt werden können, sind die jeweiligen

Eigenwerte konstante Größen.

$$\dot{T} - \lambda_1 \nu T = 0 \rightarrow \lambda_1 = \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} \rightarrow \frac{Y''}{Y} = \lambda_1 - \frac{Z''}{Z} \quad (5.92)$$

$$Y'' - \lambda_2 Y = 0 \rightarrow \lambda_2 = \lambda_1 - \frac{Z''}{Z} \rightarrow \frac{Z''}{Z} = \lambda_1 - \lambda_2 \quad (5.93)$$

$$Z'' - (\lambda_1 - \lambda_2) Z = 0 \quad (5.94)$$

Hierbei bilden die Gleichungen für Z und Y eine Besonderheit, nämlich ein sogenanntes *Sturm-Liouville-Problem*. Nach [MW75] und [TD07] können aufgrund der homogenen Anfangs- und Randwerte nur für $\lambda < 0$ nichttriviale Lösungen auftreten. Die allgemeine Lösung der homogenen gewöhnlichen linearen DGLn lautet damit:

$$T(t) = A_1 e^{-\lambda_1 \nu t} \quad (5.95)$$

$$Y(y) = A_2 \cos(\sqrt{\lambda_2} y) + A_3 \sin(\sqrt{\lambda_2} y) \quad (5.96)$$

$$Z(z) = A_4 \cos(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) + A_5 \sin(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z). \quad (5.97)$$

Durch Superposition erhält man die allgemeine Lösung der homogenen partiellen DGL in Abhängigkeit von y, z und t :

$$u(y, z, t) = A_1 e^{-\lambda_1 \nu t} \left(A_2 \cos(\sqrt{\lambda_2} y) + A_3 \sin(\sqrt{\lambda_2} y) \right) \left(A_4 \cos(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) + A_5 \sin(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) \right). \quad (5.98)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten A_k werden die bekannten Anfangs- und Randwerte des Systems eingesetzt. Die Dimensionierung erfolgt mit einer Anfangsgeschwindigkeit $u(t=0) = 0$. Da Schlupf zwischen Flüssigkeit und Kanalwänden nicht betrachtet, beziehungsweise vernachlässigt werden kann, gilt auch für die Randwerte am Kanal $u(\pm \frac{b}{2}, z, t) = 0$ und $u(y, \pm \frac{w}{2}, t) = 0$. Setzt man die homogenen Anfangs- und Randbedingungen in die Lösung der homogenen partiellen DGL ein, erhält man für die y -Komponente:

$$0 = u\left(\frac{b}{2}, z, t\right) = A_1 e^{-\lambda_1 \nu t} \left(A_2 \cos\left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2}\right) + A_3 \sin\left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2}\right) \right) \left(A_4 \cos(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) + A_5 \sin(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) \right) \quad (5.99)$$

$$0 = u\left(-\frac{b}{2}, z, t\right) = A_1 e^{-\lambda_1 \nu t} \left(A_2 \cos\left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2}\right) - A_3 \sin\left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2}\right) \right) \left(A_4 \cos(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) + A_5 \sin(\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2} z) \right). \quad (5.100)$$

Setzt man Gleichung 5.99 und 5.100 gleich, lässt sich der erste Integrationsparameter isolieren.

$$0 = \left(A_2 \cos \left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} \right) + A_3 \sin \left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} \right) \right) + \left(A_2 \cos \left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} \right) - A_3 \sin \left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} \right) \right) \quad (5.101)$$

$$0 = A_2 \cos \left(\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} \right) \quad (5.102)$$

Der Ausdruck aus Gleichung 5.102 wird für den nichttrivialen Fall null, wenn gilt:

$$\sqrt{\lambda_2} \frac{b}{2} = \frac{2n+1}{2} \pi. \quad (5.103)$$

Der Eigenwert λ_2 kan also folgende Werte annehmen:

$$\lambda_2 = \frac{(2n+1)^2}{b^2} \pi^2. \quad (5.104)$$

Für die Randwerte in z-Richtung gilt die analoge Vorgehensweise zur Berechnung von $\lambda_1 - \lambda_2$. Hier für wird für $z = \pm \frac{w}{2}$ in Gleichung 5.98 eingesetzt.

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \frac{(2m+1)^2}{w^2} \pi^2 \quad (5.105)$$

Für den Eigenwert λ_1 ergibt sich damit:

$$\lambda_1 = \frac{(2m+1)^2}{w^2} \pi^2 + \frac{(2n+1)^2}{b^2} \pi^2 = \pi^2 \left(\frac{(2m+1)^2}{w^2} + \frac{(2n+1)^2}{b^2} \right). \quad (5.106)$$

Die Lösung der homogenen partiellen DGL für das homogene Randwertproblem lautet:

$$u_{\text{hom}}(y, z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_{nm} e^{\pi^2 \left(\frac{(2m+1)^2}{w^2} + \frac{(2n+1)^2}{b^2} \right) vt} \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} y \right) \cos \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} z \right). \quad (5.107)$$

Für eine übersichtlichere Darstellung werden sich wiederholende Terme zu K_{nm} und Φ_{nm} zusammengefasst.

$$K_{nm} = \pi^2 v \left(\frac{(2m+1)^2}{w^2} + \frac{(2n+1)^2}{b^2} \right) \quad (5.108)$$

$$\Phi_{nm} = \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} y \right) \cos \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} z \right) \quad (5.109)$$

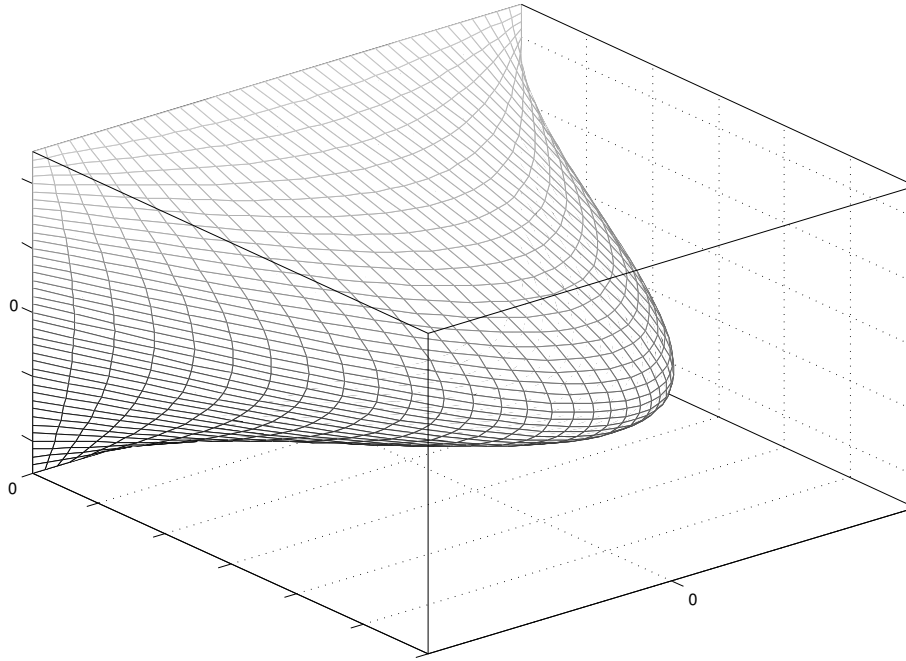


Abbildung 5.14: Erstes Glied der Reihenentwicklung des Geschwindigkeitsprofils Φ_{nm}

Das Profil, welches sich aus der Reihenentwicklung mit den Anfangsbedingungen $u\left(\pm\frac{b}{2}, z, t\right) = 0$ und $u\left(y, \pm\frac{w}{2}, t\right) = 0$ ergibt ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Abbildung zeigt das erste Glied der Reihe.

Lösen der inhomogenen PDGL

Für die Berechnung der inhomogenen partiellen DGL wird für die linke Seite die Funktion $f(x(t))$ als Beschreibung für den Druckgradienten eingeführt.

$$f(x(t)) = \frac{du}{dt} - \nu \left(\frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right) \quad (5.110)$$

$$f(x(t)) = -\frac{1}{\rho} \frac{p_k}{x(t)} \quad (5.111)$$

Ebenso wie bei gewöhnlichen linearen DGLn wird nun eine Funktion $\tilde{u}(t)$ eingeführt, in welcher die Integrationskonstante und die zeitlich abhängige Komponente der Gleichung zusammengefasst werden und t als Parameter betrachtet wird.

$$A_{nm} e^{-K_{nm}t} = \tilde{u}(t) \quad (5.112)$$

Die Lösung der homogenen partiellen DGL lässt sich damit folgendermaßen zusammenfassen:

$$u(y, z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{u}_{nm}(t) \Phi_{nm}(y, z). \quad (5.113)$$

Weiterhin muss $f(x(t))$ in eine sinusförmige *Fourier-Reihe* mit den zugehörigen *Fourier-Koeffizienten* (Gleichung 5.115) entwickelbar sein.

$$f(x(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} f_{nm}(t) \Phi_{nm}(y, z) \quad (5.114)$$

$$f_{nm}(t) = \frac{4}{bw} f(x(t)) \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \Phi_{nm}(\Psi, \Omega) d\Psi d\Omega \quad (5.115)$$

Durch Integration von Gleichung 5.109 und der Einführung von P_{nm} erhält man den Ausdruck für den *Fourier-Koeffizienten* $f_{nm}(t)$ (Gleichung 5.117).

$$f_{nm}(t) = f(x(t)) \frac{16 \cos(n\pi) \cos(m\pi)}{\pi^2 (2n+1)(2m+1)} \quad (5.116)$$

$$P_{nm} = \frac{p_k 16 \cos(n\pi) \cos(m\pi)}{\rho \pi^2 (2n+1)(2m+1)} \rightarrow f_{nm}(t) = \frac{P_{nm}}{x(t)} \quad (5.117)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5.113 und 5.114 in Gleichung 5.110 können die Sinus- und Cosinusanteile gekürzt werden.

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{d\tilde{u}_{nm}}{dt}(t) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}z\right) \\ & - \nu \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} -\tilde{u}_{nm} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) \left(\frac{(2n+1)\pi}{b}\right)^2 \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}z\right) \right. \\ & \left. + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} -\tilde{u}_{nm} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}z\right) \left(\frac{(2m+1)\pi}{w}\right)^2 \right) \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} f_{nm}(t) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}z\right) \quad (5.118) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} y \right) \cos \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} z \right) \\
& \left(\frac{d\tilde{u}_{nm}}{dt}(t) - \nu \left(-\tilde{u}_{nm}(t) \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} \right)^2 - \tilde{u}_{nm}(t) \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} \right)^2 \right) \right) \\
& = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} f_{nm}(t) \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} y \right) \cos \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} z \right) \quad (5.119)
\end{aligned}$$

Auf diese Weise wird die Gleichung für $\tilde{u}_{nm}(t)$ auf eine nichtlineare gewöhnliche DGL reduziert:

$$\frac{d\tilde{u}_{nm}}{dt}(t) = -\tilde{u}_{nm}(t) \cdot K_{nm} + f_{nm}(t) = -\tilde{u}_{nm}(t) \cdot K_{nm} + \frac{P_{nm}}{x(t)}. \quad (5.120)$$

Mit der Anfangsbedingung $\tilde{u}_{nm}(0) = 0$ hat die nichtlineare gewöhnliche DGL eine allgemeine Lösung der Form:

$$\tilde{u}_{nm} = P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau. \quad (5.121)$$

Eingesetzt in Gleichung 5.113 erhält man für die partikuläre oder spezielle Lösung der inhomogenen partiellen DGL:

$$u_{\text{part}}(x, y, z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau \cdot \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{b} y \right) \cos \left(\frac{(2m+1)\pi}{w} z \right). \quad (5.122)$$

Durch Superposition erhält man nun die Lösung der ursprünglichen partiellen DGL:

$$u(x, y, z, t) = u_{\text{hom}}(y, z, t) + u_{\text{part}}(x, y, z, t), \quad (5.123)$$

$$\begin{aligned}
u(x, y, z, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_{nm} e^{-K_{nm}t} \Phi_{nm}(y, z) \\
&+ \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau \Phi_{nm}(y, z). \quad (5.124)
\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung kann die Lösung der Gleichung weiter zusammengefasst werden.

$$u(x, y, z, t) = 0 \rightarrow A_{mn} = 0 \quad (5.125)$$

Womit die endgültige Form der Lösung des Rand-Anfangswertproblems für die gegebene Navier-Stokes-Gleichung wie folgt aussieht.

$$\begin{aligned} u(x, y, z, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau \Phi_{nm}(y, z) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}z\right) \end{aligned} \quad (5.126)$$

An dieser Stelle zeigt sich die Schwierigkeit der analytischen Berechnung in Form des unbekannten Druckgradienten innerhalb des Integralterms in Gleichung 5.121. Der Ausdruck $x(t)$ ist hier die Position des Meniskus und hat nur indirekt mit dem Geschwindigkeitsprofil $u(x, y, z, t)$ zu tun. Dieser Wert ist an dieser Stelle nicht bekannt, was dazu führt, dass man mit der Zeit t und der Meniskenposition $x(t)$ zwei unbekannte Größen in einer Gleichung erhält. Ziel ist nun, den Zusammenhang der beiden Größen herzustellen und die Funktion $x(t)$ zu ermitteln.

Für die Position des Meniskus beziehungsweise seine Fortschreitungsgeschwindigkeit muss aus dem Geschwindigkeitsprofil und der Querschnittsfläche des Kanals eine mittlere Kriechgeschwindigkeit $\bar{u}(t)$ ermittelt werden, die so nicht mehr von y- und z-Koordinaten abhängt.

$$\bar{u}(t) = \frac{1}{A} \int_A u(x, y, z, t) dA = \frac{1}{bw} \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} u(x, y, z, t) d\Psi d\Omega \quad (5.127)$$

$$\begin{aligned} \bar{u}(t) &= \frac{1}{bw} \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau \\ &\quad \cdot \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}\Psi\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{w}\Omega\right) d\Psi d\Omega \end{aligned} \quad (5.128)$$

Nach der Integration und dem Wegfall der Abhängigkeit von y- und z-Koordinaten wird zur Übersichtlichkeit Q_{mn} eingeführt.

$$Q_{mn} = \frac{4 \cos(m\pi) \cos(n\pi)}{\pi^2 (2m+1)(2n+1)} \cdot P_{mn} = \frac{p_k 64 \cos^2(m\pi) \cos^2(n\pi)}{\rho \pi^4 (2m+1)^2 (2n+1)^2} \quad (5.129)$$

Für die Summenfolge der mittleren Geschwindigkeit des Meniskus in x-Richtung gilt damit:

$$\bar{u}(t) = \frac{dx(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} Q_{nm} e^{-K_{nm}t} \int_0^t \frac{e^{K_{nm}\tau}}{x(\tau)} d\tau. \quad (5.130)$$

Für eine erste Näherung wird nun nach dem ersten Glied der Reihe bei $n, m = 0$ abgebrochen, um so die Summation zu vernachlässigen.

$$\frac{dx(t)}{dt} = Q_{00} e^{-K_{00}t} \int_0^t \frac{e^{K_{00}\tau}}{x(\tau)} d\tau \quad (5.131)$$

Für die Koeffizienten Q_{00} und K_{00} gilt damit:

$$Q_{00} = \frac{64p_k}{\rho\pi^4} \quad (5.132)$$

$$K_{00} = \nu\pi^2 \left(\frac{1}{b^2} + \frac{1}{w^2} \right) \quad (5.133)$$

Das Resultat dieser Berechnung ist eine gewöhnliche nichtlineare DGL.

$$e^{K_{00}t} \cdot \frac{dx(t)}{dt} = Q_{00} \int_0^t \frac{e^{K_{00}\tau}}{x(\tau)} d\tau \quad (5.134)$$

Um daraus die Funktion für $x(t)$ zu erhalten, werden beide Seiten der Gleichung abgeleitet und anschließend durch $e^{K_{00}t}$ geteilt.

$$e^{K_{00}t} \cdot \frac{d^2x(t)}{dt^2} + K_{00}e^{K_{00}t} \cdot \frac{dx(t)}{dt} = \frac{Q_{00}e^{K_{00}t}}{x(t)} \quad (5.135)$$

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + K_{00} \frac{dx(t)}{dt} = \frac{Q_{00}}{x(t)} \quad (5.136)$$

Um im Folgenden die Terme übersichtlicher zu gestalten, wird auf die komplette Darstellung der Ableitung verzichtet und auf die punktierte Schreibweise zurückgegriffen: $\frac{dx(t)}{dt} = \dot{x}$, sowie die in Gleichung 5.139 gezeigte Substitution vorgenommen.

$$x = \sqrt{y} \quad (5.137)$$

$$\dot{x} = \frac{\dot{y}}{2\sqrt{y}} \quad (5.138)$$

$$\ddot{x} = \frac{2\dot{y}\sqrt{y} - \frac{\dot{y}^2}{\sqrt{y}}}{4y} = \frac{\dot{y} - \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{y}}{\sqrt{y}} \right)^2}{2\sqrt{y}} \quad (5.139)$$

Nach [Ngu04] gilt folgende Annahme für die höheren Ableitungen $\frac{1}{2} \left(\frac{\dot{y}}{\sqrt{y}} \right)^2 \rightarrow 0$, womit sich die DGL für y folgendermaßen vereinfacht:

$$\frac{\ddot{y}}{2\sqrt{y}} + K_{00} \frac{\dot{y}}{2\sqrt{y}} = \frac{Q_{00}}{\sqrt{y}}. \quad (5.140)$$

Multipliziert mit $2\sqrt{y}$ erhält man eine gewöhnliche lineare DGL erster Ordnung.

$$\ddot{y} + K_{00}\dot{y} = 2Q_{00} \quad (5.141)$$

$$x = \sqrt{y} = \sqrt{\frac{2Q_{00}}{K_{00}^2} \left(e^{-K_{00}t} + \frac{t}{K_{00}} + 1 \right)} \quad (5.142)$$

Der aus Gleichung 5.142 resultierende Weg-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

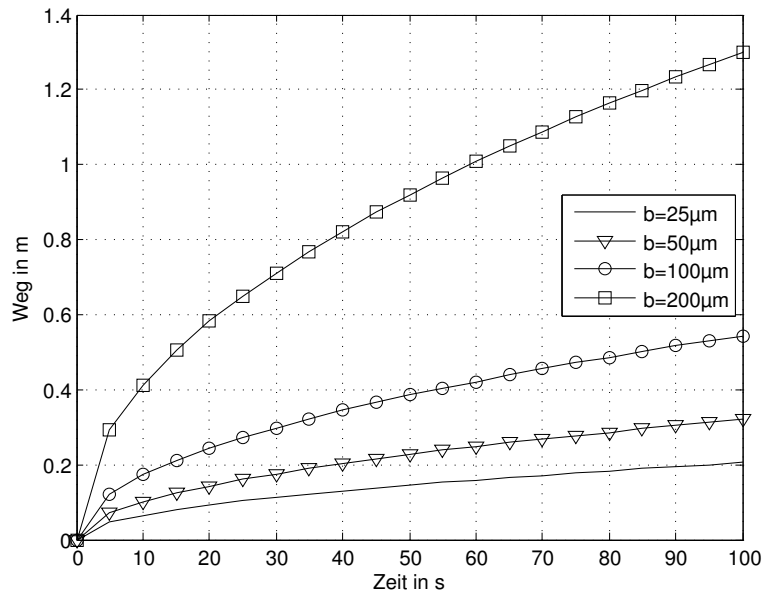


Abbildung 5.15: Weg-Zeit-Verlauf in einem rechteckigen Kanal am Beispiel von Wasser bei 20°C

6 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der stofflichen Größen

6.1 Temperaturabhängigkeit der Dichte

Die physikalische Größe Dichte gibt an, wie viel Masse beziehungsweise Teilchen eines Stoffes sich in einem definierten Volumen befinden. Dabei ist auf mikroskopischer Ebene der Abstand der einzelnen Atome oder Moleküle des jeweiligen Stoffes ausschlaggebend für das Verhältnis. Die einzelnen Teilchenabstände werden bei Flüssigkeiten durch elektrostatische Anziehungskräfte definiert und geregelt, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen beim Wassermolekül.

Oberhalb des absoluten Nullpunktes bei rund $-237,15\text{ °C}$ schwingen die Teilchen um eine Ruhelage. Durch Zuführen von Energie durch Wärme wird diese Bewegung verstärkt und der Abstand der Atome und Moleküle steigt durch gegenseitiges Abstoßen. Betrachtet man nun ein konstantes Kontrollvolumen, nimmt die Teilchenzahl innerhalb dieses Volumens ab und die Dichte damit ebenso.

Eine gute Näherung für die thermische Ausdehnung von Festkörpern und Flüssigkeiten ist nach [HMS99] Gleichung 6.1 mit dem aktuellen Volumen $V(T)$, einem Bezugsvolumen V_0 zu einer zugehörigen Temperatur T_0 , dem linearen Volumenausdehnungskoeffizienten γ und der Temperaturdifferenz ΔT aus aktueller Temperatur T und Bezugstemperatur T_0 .

$$V(T) = V_0 (1 + \gamma \Delta T) \quad (6.1)$$

Für die Dichte als Quotient aus Masse und Volumen ergibt sich damit Gleichung 6.2

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \gamma \Delta T} \quad (6.2)$$

Zur Messung der temperaturabhängigen Dichte bei Flüssigkeiten gibt es verschiedene Möglichkeiten, die deren Eigenschaften nutzen. Die physikalische Größe des Auftriebs beispielsweise wird durch die Dichte bestimmt. Je geringer die Dichte einer Flüssigkeit, umso mehr Volumen der Flüssigkeit kann ein eintauchender Probekörper verdrängen, bis Auftrieb und Gewichtskraft im Gleichgewicht sind und der Körper schwimmt. Dieses Prinzip wird beim sogenannten Aräometer verwendet. Die Eintauchtiefe des Probekörpers ist dabei das Maß für die Dichte der Flüssigkeit. Entscheidend ist bei dieser Methode, dass eine vergleichsweise große Menge an Flüssigkeit benötigt wird, um eine gewisse Eintauchtiefe zu ermöglichen, von welcher



Abbildung 6.1: Verschiedene Pyknometer vertrieben durch die Firma Carl Roth GmbH mit einem Nennvolumen von 5 ml und 1 ml

letzten Endes die Messgenauigkeit abhängt. Außerdem können Aräometer nur für kleine Messbereiche genutzt werden, was bedeutet, dass für verschiedene Flüssigkeiten oder starke Dichteänderungen verschiedene Messkörper verwendet werden müssen. Bei starken Temperaturschwankungen muss zudem die Ausdehnung des Messkörpers und der darauf befindlichen Skala berücksichtigt werden. Neben der Dichtebestimmung wird dieses Messprinzip auch für die Bestimmung von pH-Wert oder Alkoholgehalt von Flüssigkeiten genutzt.

Das Problem des Ablesens der Skala kann über die Kopplung an eine Feinwaage kompensiert werden. Hierbei wird ein Probekörper vollständig in eine Flüssigkeit eingetaucht, sodass er komplett bedeckt ist. Der Probekörper ist an einem Hebel befestigt und kann so die Auftriebskraft über ein Gestell an eine Waage weiterleiten. Mit dem Volumen und dem Anzeigewert der Feinwaage kann so die Dichte ermittelt werden.

Um den temperaturabhängigen Dichteverlauf für ein exemplarisches Fluid für spätere Experimente zu ermitteln, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Pyknometermessung durchgeführt. Im Gegensatz zum Aräometer wird hier nicht das Prinzip der Verdrängung genutzt, sondern die Masse der Flüssigkeit direkt bestimmt und über das zugehörige Volumen die Dichte ermittelt. Dafür wird ein Pyknometer, also ein geeichtes Probengefäß mit definiertem Volumen, so lange befüllt, bis beim Verschließen des Gefäßes ein Teil der Flüssigkeit überläuft. Anschließend kann über eine vorher mit dem leeren Pyknometer tarierte Waage das Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer bestimmt werden. Diese Messung kann bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, allerdings verändert sich mit steigender Temperatur auch das Kontrollvolumen aufgrund der Ausdehnung des Pyknometers. Das neue Volumen lässt sich über eine Referenzmessung mit einer bekannten Flüssigkeitsdichte wie beispielsweise der von Wasser bestimmen.

Für die Messung wurde das Pyknometer, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, im leeren Zustand gewogen, sowie komplett befüllt mit den jeweiligen Flüssigkeiten Wasser und einem Öl. Das Gewicht der befüllten Pyknometer wurde dann bei einer Temperatur von 60 °C bestimmt. Die Daten sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Weiterhin ist bekannt, dass bei der Messung das jewei-

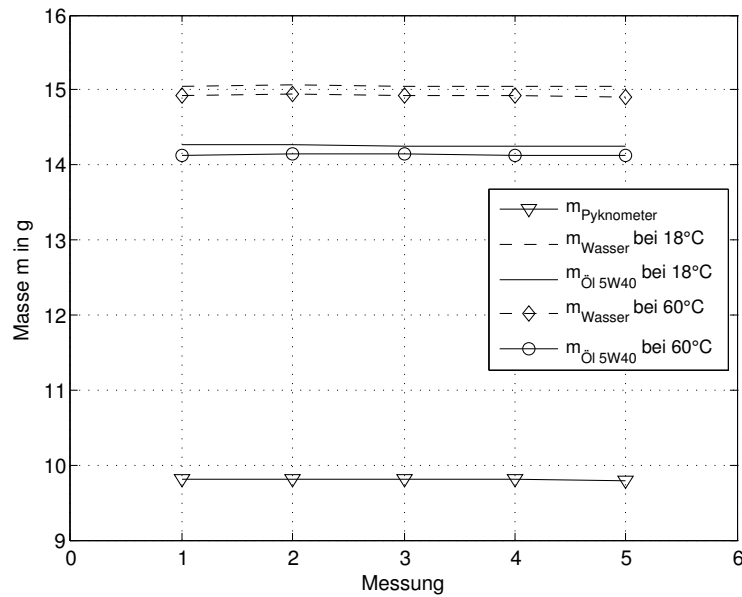


Abbildung 6.2: Masse der Messmedien Wasser und Öl (5W40) inklusive Pyknometermasse sowie die Masse des Pyknometers ohne Inhalt jeweils bei 18 °C und 60 °C

lige Volumen für die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl gleich ist, womit über die bekannte Dichte des Wassers ρ_W und die jeweiligen Massen von Wasser m_W und Öl $m_{\text{Öl}}$ die Dichte von Öl $\rho_{\text{Öl}}$ bei den verschiedenen Messtemperaturen bestimmt werden kann.

$$\frac{m_W}{\rho_W} = \frac{m_{\text{Öl}}}{\rho_{\text{Öl}}} \rightarrow \rho_{\text{Öl}} = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_W} \rho_W \quad (6.3)$$

Die so berechnete Dichte $\rho_{\text{Öl}}$ für 18 °C und 60 °C kann nun in Gleichung 6.2 eingesetzt und diese dann nach γ umgestellt werden, um den linearen Volumenausdehnungskoeffizienten zu berechnen. In Abbildung 6.3 sind die einzelnen Dichtemessungen und der Dichteverlauf nach Gleichung 6.2 dargestellt. Neben den hier beschriebenen Aufbauten gibt es auch diverse komplexere Systeme zur Bestimmung der Dichte, welche die Dämpfungseigenschaften oder die Corioliskraft in strömenden Medien nutzen. Da diese Aufbauten allerdings meist sehr kostspielig sind und beim Erstellen der Arbeit weder zur Verfügung standen, noch einen wesentlichen Vorteil in Bezug auf die Testmedien versprechen, wird auf eine umfangreiche Beschreibung an dieser Stelle verzichtet.

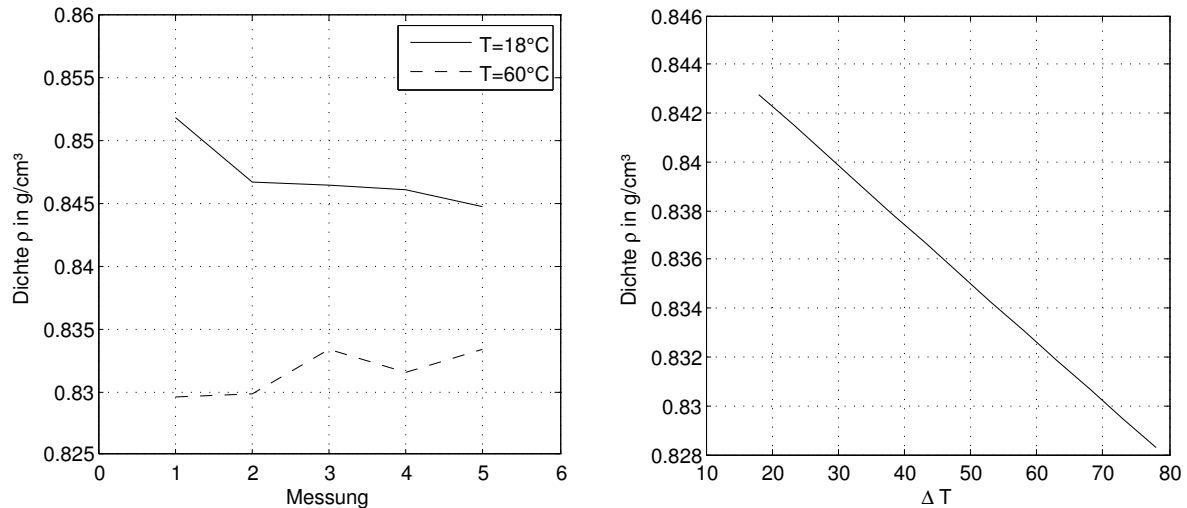


Abbildung 6.3: links: Dichteänderung des Öls (5W40) über verschiedene Messungen; rechts: Dichteverlauf des Öls (5W40) über die Temperatur

6.2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 erläutert, werden die Moleküle einer Flüssigkeit von *Kohäsionskräften* wie *Wasserstoffbrückenbindungen* oder *Van-der-Waals-Kräften* zusammengehalten. Wirkt nun eine äußere Kraft auf einzelne Moleküle, wie beispielsweise ein eindringender Testkörper oder ein Strömungsvorgang in einem Rohr, so entstehen zwischen den einzelnen Molekülen der Flüssigkeit Scher- oder Zugspannungen. Maß für diese Spannungen ist die Viskosität. Je dichter ein Stoff, also je höher die Kohäsionskräfte zwischen benachbarten Molekülen, umso höher die Viskosität. Als Modell zur Beschreibung dieses Vorgangs wird, wie in [HMS99] dargestellt, das Abgleiten von aufeinanderliegenden Platten genutzt (Abbildung 6.4).

Die Scherspannung τ zwischen den einzelnen Platten ist proportional zum Geschwindigkeits-

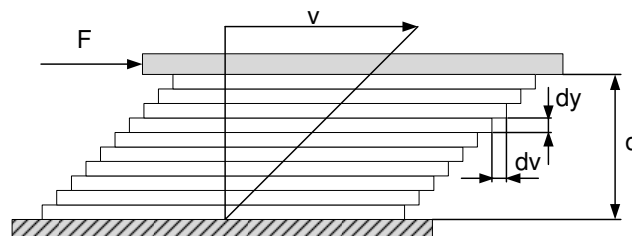


Abbildung 6.4: Schichtmodell mit linearem Geschwindigkeitsgefälle

gefälle $\frac{dv}{dy}$. Die dynamische Viskosität μ ist der Proportionalitätsfaktor für die Gleichung:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (6.4)$$

Die Scherspannung τ kann gleichzeitig als Quotient aus Reibungskraft F_{Reib} und der Kontaktfläche A der beteiligten Platten betrachtet werden. Damit lautet die Gleichung für die innere Reibung einer newtonschen Flüssigkeit:

$$F_{\text{Reib}} = \mu A \frac{dv}{dy}. \quad (6.5)$$

Als kinematische Viskosität ν wird die dichtebezogene Viskosität nach Gleichung 6.6 bezeichnet.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (6.6)$$

Bei Temperaturänderungen ändern sich auf mikroskopischer Ebene die Schwingungszustände der Flüssigkeitsmoleküle. Je höher die durch Wärme zugeführte Energiemenge, umso größer sind die Schwingungsamplituden und damit einhergehend auch der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen. Da Kohäsionskräfte zu den elektrostatischen Kräften zählen, nehmen diese mit zunehmendem Abstand stark ab. Durch die kleiner werdenden Anziehungskräfte sinkt auch die innere Reibung der Flüssigkeit bei Bewegung der Moleküle zueinander und damit die Viskosität. Die dynamische Viskosität ist stark temperaturabhängig.

Der formelle Zusammenhang kann nach [HMS99] über die *Andrade-Gleichung* (6.7) beschrieben werden.

$$\mu = A e^{\frac{b}{T}} \quad (6.7)$$

Zur Messung der Viskosität stehen verschiedene dynamische Methoden zur Wahl. So kann bei einem genormten durchströmten Durchmesser bei konstantem Druck die Zeit gemessen werden, die eine Flüssigkeit für einen definierten Weg benötigt und mittels *Hagen-Poiseuille-Gesetz* die Viskosität berechnet werden. Das sogenannte Kapillarviskosimeter ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Über den Einlass der Kapillare wird ein konstanter Druck angelegt. Über Eichstriche oder an entsprechenden Marken platzierte Sensoren kann dann die Zeit ermittelt werden, die man benötigt, um eine Endposition zu erreichen. Zusätzlich zum *Hagen-Poiseuille-Gesetz* werden in der Praxis Korrekturterme einbezogen, um störende Effekte beispielsweise resultierend aus Oberflächenspannungen herauszurechnen (siehe [DIN12]).

Ein ähnliches Prinzip nutzt der *Ford-* oder *Auslaufbecher*. Hierbei wird allerdings die Zeit bestimmt, in der ein konstantes von der Bechergroße definiertes Volumen durch eine genormte Austrittsöffnung aus dem Becher ausfließt. Beim Auslaufbecher wird meist manuell mit einer Stoppuhr gemessen und die Auslauföffnung während des Befüllens durch den Anwender

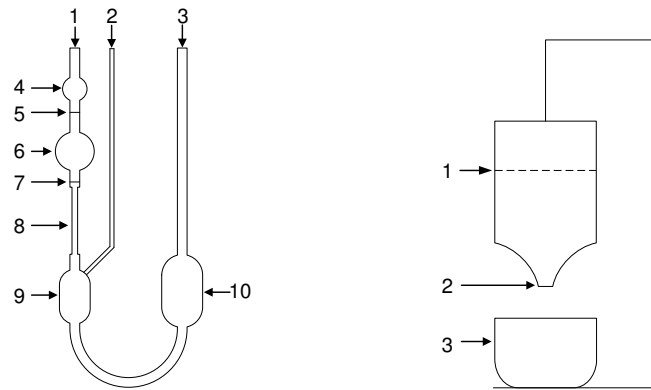


Abbildung 6.5: links: Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde bestehend aus 1 - Messrohr, 2 - Entlüftungsrrohr, 3 - Befüllrohr, 4 - Vorlaufkugel, 5 - obere Ringmessmarke, 6 - Messgefäß, 7 - untere Ringmessmarke, 8 - Kapillare, 9 - Niveaugefäß, 10 - Vorratsgefäß; rechts: Ford- oder Auslaufbecher bestehend aus 1 - Messbecher mit Markierung, 2 - Auslauföffnung, 3 - Auffangschale

verschlossen. Diese Art der Messung ist besonders günstig, da bis auf den Messbecher und eine Stoppuhr kein weiteres Equipment benötigt wird, jedoch ist hier der individuelle Messfehler durch den Anwender immer mit zu berücksichtigen. Damit ist das Auslaufbecherverfahren im Vergleich zu anderen Viskositätsmessungen preiswert aber ungenau.

Ein weiteres Verfahren ist das sogenannte Rotationsviskosimeter. Hierbei wird in einen Zylinder das Prüfmedium gefüllt und ein Rotationskörper beispielsweise ein Zylinder mit kleinerem Durchmesser darin platziert (Abbildung 6.6). Nun kann der innere Probenkörper durch ein eingekoppeltes Drehmoment definiert beschleunigt werden. Über das benötigte Drehmoment und die Probenkörpergeometrie kann so die Viskosität der Flüssigkeit ermittelt werden. Der Aufbau mit zwei Zylindern bietet die Besonderheit, dass entweder der innere oder der äußere Zylinder in Rotation versetzt werden kann und der jeweils andere gestellfest ist.

Eine weitere Methode, bei der ein Prüfkörper zur Bestimmung der Viskosität eingesetzt wird, ist die Kugelfallmethode. Bei diesem Prinzip wird ein genormter und in definiertem Winkel geneigter Glaskolben mit der zu messenden Flüssigkeit befüllt. Anschließend wird ermittelt, wie lange eine Kugel in der entsprechenden Flüssigkeit benötigt, um eine definierte Wegstrecke zurückzulegen.

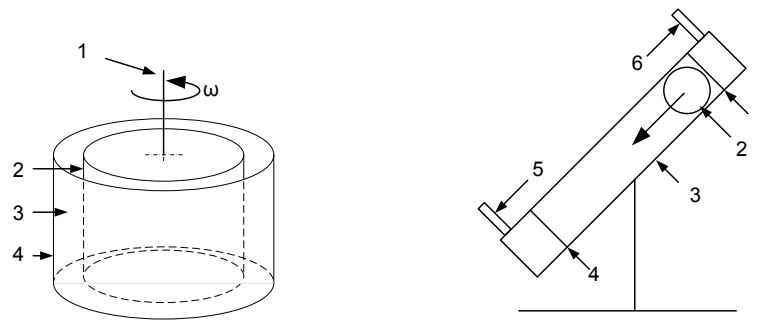


Abbildung 6.6: links: Rotationsviskosimeter bestehend aus 1 - Antrieb- und Messeinheit, 2 - Rotor, 3 - Fluid, 4 - gestellfester Zylinder rechts: Kugelfallviskosimeter bestehend aus 1 - obere Ringmarkierung, 2 - Prüfkugel, 3 - transparenter Prüfzylinder, 4 - untere Ringmarkierung, 5 - Fluidauslass, 6 - Fluideinlass

6.3 Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels

In Abschnitt 5.1.1 wurden bereits die verschiedenen Einflussfaktoren wie die Oberflächenbeschaffenheit erläutert und dass der Kontaktwinkel im Gegensatz zu Viskosität und Dichte nicht nur von den Kohäsionskräften abhängt sondern auch von den Adhäsionskräften zwischen Fluid und Festkörper. Adhäsionskräfte selbst werden durch mechanische, chemische und elektrische Wechselwirkungen aufgebaut. Diese Wechselwirkungen sind ebenfalls temperaturabhängig, jedoch ist im Einzelfall nur bedingt nachvollziehbar, wie diese Abhängigkeit aussieht. Für eine quantitative Aussage wurden in der vorliegenden Arbeit Kontaktwinkelmessungen mit einem *Drop-Shape-Analyzer* der Firma *Krüss GmbH* durchgeführt. Generell lassen sich die Kontaktwinkel mit dieser Methode statisch am liegenden Tropfen oder dynamisch durch Aufnahmen einer fortschreitenden Phasengrenze bestimmen. Im Fall der statischen Messung wird ein Tropfen mit festgelegtem Volumen abgesetzt und die Geometrie über die zugehörige Software analysiert. Diese Methode hat jedoch entscheidende Nachteile. Neben der zeitlichen Abhängigkeit der Tropfengeometrie durch Verdunstungs- und Schrumpfungseffekte, spielen auch lokale Besonderheiten auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle bei der Messung. So konnte beobachtet werden, dass bei Versuchen auf Glasoberflächen bei gleichbleibender Temperatur und Tropfenvolumen stark unterschiedliche Kontaktwinkel gemessen wurden.

Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung wird ein Tropfen auf eine Oberfläche gesetzt und durch einen konstanten Volumenstrom der Tropfen immer weiter vergrößert. In festgelegten zeitlichen Intervallen wird dann der Kontaktwinkel gemessen und ein Mittelwert bestimmt. Der Winkel beim wachsenden Tropfen ist dabei der Fortschrittswinkel (siehe Abbildung 6.7). Die gleiche Messung kann auch vorgenommen werden, indem der Volumenstrom durch die Kanüle umgekehrt wird. Der Tropfen wird damit kleiner und es lässt sich der Rückzugswinkel bestimmen. Die Herausforderung bei dieser Messung ist, dass die Spitze der Kanüle im Tropfen verbleibt, ohne dessen Geometrie maßgeblich zu beeinflussen. Die Störung des Kontaktwinkels

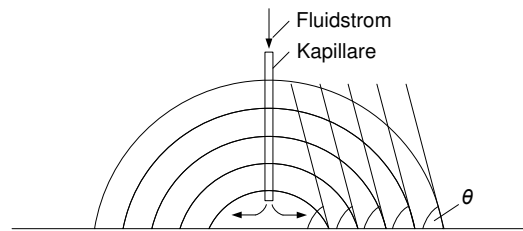


Abbildung 6.7: dynamische Kontaktwinkelmessung mit wachsendem Tropfen

wird in der Praxis umgangen, indem der Tropfen erst ab einer Mindestgröße ausgewertet wird, bei der die Tropfenkontur nicht mehr maßgeblich durch die Kanüle gestört wird.

Für die mathematische Auswertung stehen nach [Gmb14] in der zugehörigen Software folgende Methoden für verschiedene Anwendungen zur Verfügung.

Methode	Ausführung	Einschränkung
Tangenten-Verfahren I	gesamtes Tropfenprofil wird durch eine Kegelschnittgleichung angenähert, Kontaktwinkel ist die Ableitung der Gleichung im Dreiphasenpunkt des Profils	Tropfenprofil darf nicht zu stark durch die Kanüle beeinträchtigt werden
Tangenten-Verfahren II	Tropfenprofil wird in der Nähe der Basislinie durch Polynomfunktion angenähert, Kontaktwinkel ist die Ableitung der Gleichung im Dreiphasenpunkt des Profils	Auswertung des Kontaktbereiches erfordert hohe Auflösung für hohe Genauigkeit
Höhen-Breiten-Verfahren	Tropfenkontur wird als Kreissegment betrachtet und mittels darüber gelegtem Rechteck werden Höhe und Breite bestimmt	hohe Genauigkeit erfordert kleine Tropfendurchmesser, da sonst die Kugelform verzerrt wird
Kreissegment-Verfahren	Tropfenkontur wird durch Kreissegmentfunktion angenähert	hohe Genauigkeit erfordert kleine Tropfendurchmesser, da sonst die Kugelform verzerrt wird, Nadel stört weniger als bei Höhen-Breiten-Methode
Young-Laplace	genaueste und aufwendigste Methode, bei der die gesamte Kontur inklusive Verzerrung durch Gewicht berücksichtigt wird	Nadel darf bei Messung nicht im Tropfen verbleiben

Tabelle 6.1: Methoden zur mathematischen Modellierung der Tropfengeometrie nach Krüss

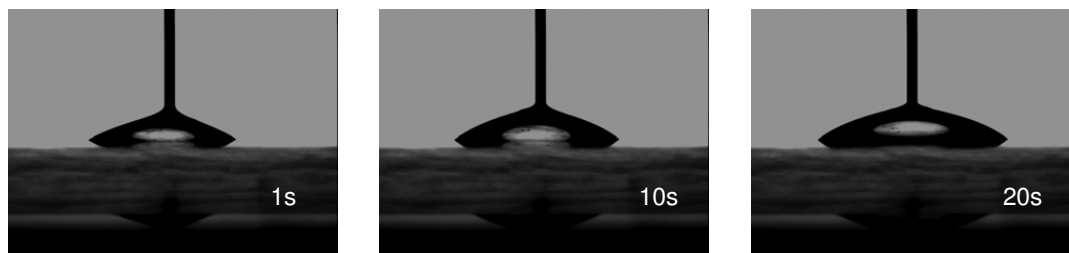


Abbildung 6.8: Tropfenform nach 1s, 10s und 20s

Für eine dynamische Messung mit unsymmetrischem Tropfendurchmesser und einem Verbleib der Nadel im Tropfen kommt im vorliegenden Fall nur das Tangenten-Verfahren 2 in Frage. Um die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von den jeweiligen Temperaturen zu untersuchen und gegebenenfalls einen analytischen Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Temperatur zu ermitteln, wurden entsprechende Messungen durchgeführt. Dafür wurde ein Drop-Shape-Analyzer (DSA) der Firma Krüss in einer Klimakammer aufgebaut. Der Drop-Shape-Analyzer besteht im wesentlichen aus einer Kamera mit optischer Vergrößerung, einem Substrattisch, auf dem der jeweilige Tropfen abgesetzt werden kann, einer Lichtquelle hinter dem Substrattisch und einer Dosiereinheit. Über die Softwareansteuerung der Dosiereinheit ist es möglich, mit einem konstanten Volumenstrom einen fortschreitenden Tropfendurchmesser auf dem Substrattisch zu generieren. Der Substrattisch selbst ist zwischen dem Kameraobjektiv und der Lichtquelle angeordnet. Auf diese Weise wird ein maximaler Kontrast der Tropfenkontur erreicht. Für die Messung wird ein Tropfen mittels Kapillare auf der Oberfläche erzeugt und über das Kamerasystem softwaregesteuert eine Sequenz von Bildern aufgenommen. An diesen Bildern wird automatisiert während der Messung die Basislinie der Tropfenkontur ermittelt und mit dem gewünschten Näherungsverfahren nach Tabelle 6.1 der Kontaktwinkel bestimmt. Dabei ist darauf zu achten, dass insbesondere bei Messungen direkt nach dem Ausbilden eines Tropfens auf der Oberfläche eine gewisse Zeitspanne vergehen muss, bis ein dynamisches Gleichgewicht an der Dreiphasenkontaktklinie eintritt und der Tropfen eine stabile Kontur annimmt. Dieser Vorgang und die entsprechenden unterschiedlichen Konturen sind in Abbildung 6.8 für drei verschiedene Messpunkte dargestellt. Der zugehörige Verlauf der Kontaktwinkelmessung ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

Für die temperaturabhängigen Messungen wurde der gesamte Messaufbau in eine Klimakammer der Firma Feutron verlagert. Für die Messung selbst wurde ein Substrat auf dem Substrattisch platziert, die Kanüle über die Dosiereinrichtung befüllt und die Kammer anschließend mit einer Vorlaufzeit von mindestens einer Stunde temperiert und getrocknet. So konnten sowohl Kondensationseffekte bei niedrigen Temperaturen auf der Oberfläche ausgeschlossen, als auch eine homogene Temperatur in den Kartuschen des Dosiersystems gewährleistet werden, um so eine Reproduzierbarkeit der Messungen zu ermöglichen.

Die einzelnen Kontaktwinkelmessungen an den jeweiligen Punkten zeigen deutlich die

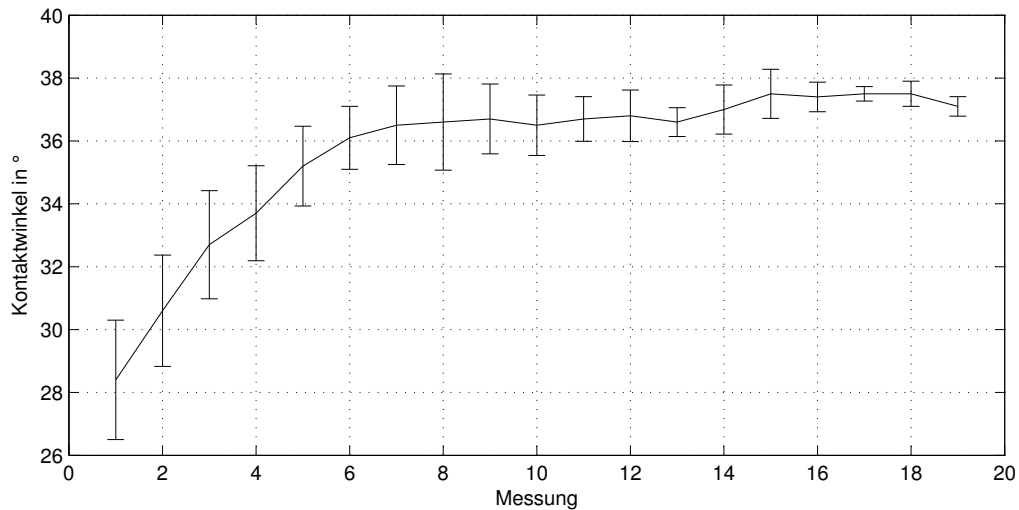


Abbildung 6.9: dynamische Kontaktwinkelmessung von Öl bei 13 °C und 15 % relativer Luftfeuchte

anfängliche Veränderung der Tropfenkontur und damit des Kontaktwinkels. Die Messungen der dynamischen Kontaktwinkel ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Neben der Temperatur sind hier auch Ergebnisse bei unterschiedlichen Werten für die Luftfeuchtigkeit dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass es sowohl zwischen den einzelnen Parametersätzen als auch bei Wiederholung einer einzelnen Messung zum Teil starke Unterschiede im Verhalten erkennbar sind. Eine klare direkte Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Temperatur ist hier nicht erkennbar.

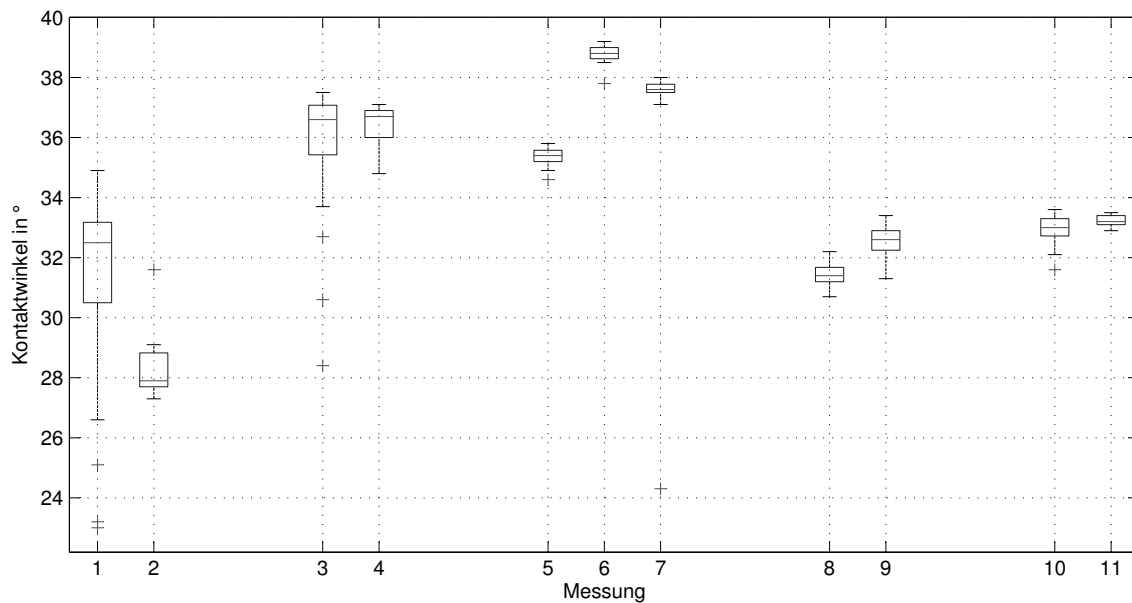


Abbildung 6.10: 1 - 8 °C, 15 % Serie 1; 2 - 8 °C, 15 % Serie 2; 3 - 13 °C, 15 % Serie 1; 4 - 13 °C, 20 % Serie 1; 5 - 18 °C, 15 % Serie 1; 6 - 18 °C, 20 % Serie 1; 7 - 18 °C, 20 % Serie 2; 8 - 23 °C, 15 % Serie 1; 9 - 23 °C, 15 % Serie 2; 10 - 28 °C, 15 % Serie 1; 11 - 28 °C, 15 % Serie 2

6.4 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung kann das Kräftegleichgewicht aus Kapillarkraft und Schwerkraft aus Abschnitt 5.1.2 verwendet werden. Bei dem beschriebenen Steighöhenversuch wird eine Kapillare mit definiertem Durchmesser in eine Flüssigkeit getaucht und die Steighöhe ermittelt. Nach Gleichung 5.14 lässt sich so über die stofflichen Größen der Flüssigkeit und die Geometrie der Kapillare die Oberflächenspannung ermitteln.

Neben dem Steighöhenversuch kann die Oberflächenspannung auch über das Eintauchen von Probekörpern ermittelt werden. Ein Beispiel hierfür ist die sogenannte Bügel-Methode wie in [HMS99] dargestellt. Dabei wird ein Drahtbügel wie in Abbildung 6.11 in eine Flüssigkeit getaucht und nach oben aus der Flüssigkeit gezogen. Durch Adhäsionskräfte haftet die Flüssigkeit an dem Draht und es bildet sich zwischen den Streben eine Flüssigkeitshaut. Der Betrag der Kraft welcher ermittelt wird, wenn die Flüssigkeitshaut bei der Höhe h reißt, ist dabei ein Maß für die Oberflächenspannung.

Neben dem Eintauchen verschiedener Probekörper kann die Oberflächenspannung nach [Gmb14] auch durch Auswerten der Tropfenform erfolgen. Abhängig vom umgebenden Medium wird ein Tropfen hängend an einer Kapillare erzeugt, beispielsweise bei der sogenannten *Pendant-Drop-Methode* oder durch eine aufrechte Anordnung der Kapillare wie bei der Methode des *Tropfenvolumen-Tensiometers*. Bei der Auswertung mittels *Tropfenvolumen-Tensiometers* wird ein Tropfen der Prüfflüssigkeit in einer Flüssigkeit mit höherer Dichte erzeugt und so-

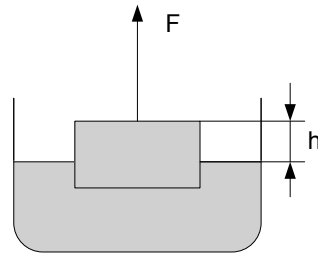


Abbildung 6.11: Bügel-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung

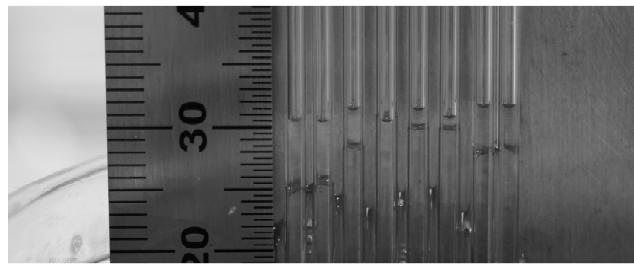


Abbildung 6.12: Steighöhenmessung zur Bestimmung der Oberflächenspannung

lange vergrößert bis es durch den Auftrieb in dem umgebenden Medium zum Abreißen und Aufsteigen des Tropfens kommt.

In einem Versuch wurden Glaskapillaren wie in Abbildung 6.12 mit einem Durchmesser von 1 mm in gefrästen Nuten einer Aluminiumhalterung mit einem Maßstab angebracht. Diese Vorrichtung wurde mit einem Stativ in ein mit 5W40 Motorenöl gefülltes Bad getaucht. Anschließend wurde bei 10 °C und 70 °C die Steighöhe in den verschiedenen Kapillaren bestimmt. Mit den vorher ermittelten temperaturabhängigen Dichten des Fluids konnte so die Oberflächenspannung σ berechnet werden.

6.5 Kriechversuche bei verschiedenen Temperaturen

Um das Konzept der temperaturabhängigen Fließgeschwindigkeit in Mikrokanälen zu beweisen, wurden entsprechende Kanalstrukturen in verschiedenen Breiten und einer Tiefe von 150 μm für einen Versuchsaufbau hergestellt. Als Substrat dient dabei ein Siliziumchip. Mittels einem anisotropen Plasmaätzschritt, dem sogenannten Boschprozess, wurden verschiedene Kanalbreiten sowie die zugehörigen Reservoirs, wie in Abbildung 6.13 dargestellt, in die Oberfläche geätzt. Um bei jedem Versuch statistische Aussagen über das Fließverhalten ziehen zu können, sind immer zehn Kanäle parallel angeordnet. Die Auswertung der Kriechversuche erfolgte mit einem Auflichtmikroskop der Firma Zeiss. Um bei entsprechender Vergrößerung sowohl den Meniskus als auch die gesamte Kriechlänge darzustellen, wurden die Kanäle mäanderförmig

angeordnet. Auf diese Weise ist es möglich, bei vergrößerten Aufnahmen und damit kleinen Bildausschnitten eine lange Wegstrecke der Testflüssigkeit darzustellen. Die so hergestellten Chips werden mit einem Peltierelement und einem Temperaturfühler auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Mit einer an einem Stativ angebrachten Kanüle wurde eine definierte Menge der Testflüssigkeit in das Reservoir abgesetzt. Die Dosierung erfolgte dabei mit Hilfe einer Spritzenpumpe. Durch das Applizieren der Menge in das beheizte Reservoir konnte sichergestellt werden, dass die Testflüssigkeit bei Erreichen der Kanäleingänge die exakte Temperatur hatte. Um die Reproduzierbarkeit der Menge an Flüssigkeit zu gewährleisten wurde die Kanüle an eine Spritzenpumpe angeschlossen, mit der konstante Flussraten erzeugt werden können. Die so applizierte Menge wurde so bemessen, dass der Fluss bei Erreichen der Kanäle stoppte. Damit sollten Quereinflüsse und zusätzliche Druckanteile ausgeschlossen werden, welche das Ergebnis verfälschen. Mit Hilfe des Auflichtmikroskops, einer daran angeschlossenen Kamera und einer zugehörigen Software wurden dann im Abstand von zwei Sekunden Bilder aufgenommen, wie in Abbildung 6.14 gezeigt. Mit Hilfe der Software konnte abschließend die befüllte Länge der Kanäle bestimmt werden. Die Herausforderung bei der optischen Auswertung auf Siliziumoberflächen ist der Kontrast. Die reflektierende Oberfläche in Verbindung mit der Transparenz der Flüssigkeit erschweren die optische Auswertbarkeit. Daher wurde auf ein nachträgliches Überätzen der Oberfläche zum Glätten der Rauigkeiten aus dem Boschprozess verzichtet. Die Restrauigkeit im Kanal und die offene Struktur führen erwartungsgemäß zu Abweichungen vom analytischen Modell. Durch den Wegfall einer benetzten Kanalwand wird die Form des Meniskus verzerrt. Außerdem verkürzt sich der benetzte Umfang und damit der Betrag der Kapillarkraft um etwa ein viertel. Besonders deutlich wird dies bei den 100 μm Kanälen in Abbildung 6.14. Hier ist der Kontrast des Meniskus im Vergleich zu den übrigen Kanälen deutlich geringer, was auf eine in die Länge gezogene Meniskenfläche hindeutet. Um die Abhängigkeit der Kriechlänge von Geometrie und Temperatur zu zeigen und damit die Umsetzbarkeit des Konzeptes, ist die fehlende Kanalwand jedoch nicht relevant.

Um die verschiedenen Versuche in angemessener Zeit durchführen zu können, wurde ein

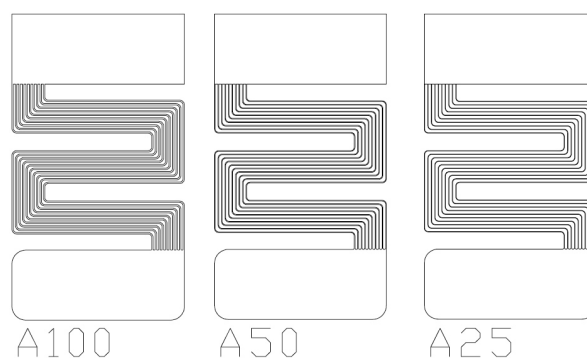


Abbildung 6.13: parallele Kanalstrukturen mit Breiten von 25 μm , 50 μm und 100 μm zur Bestimmung der Kriechgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

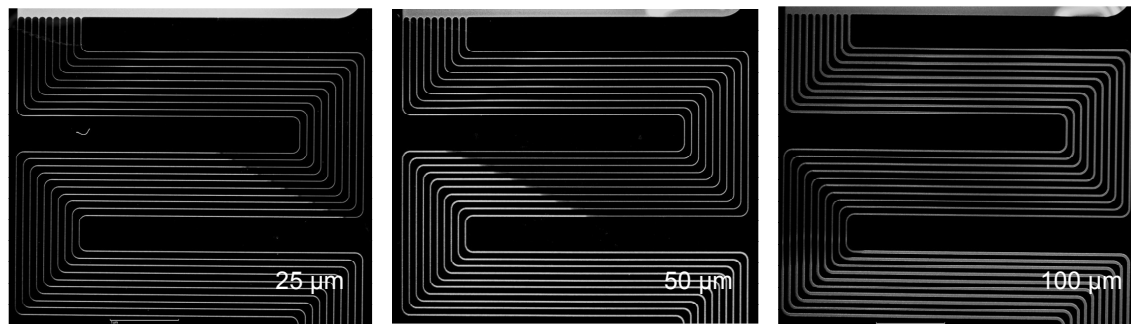


Abbildung 6.14: Kriechversuche mit Motoröl in Kanalstrukturen mit 25 μm , 50 μm und 100 μm zur Bestimmung der Kriechgeschwindigkeiten bei 25°C

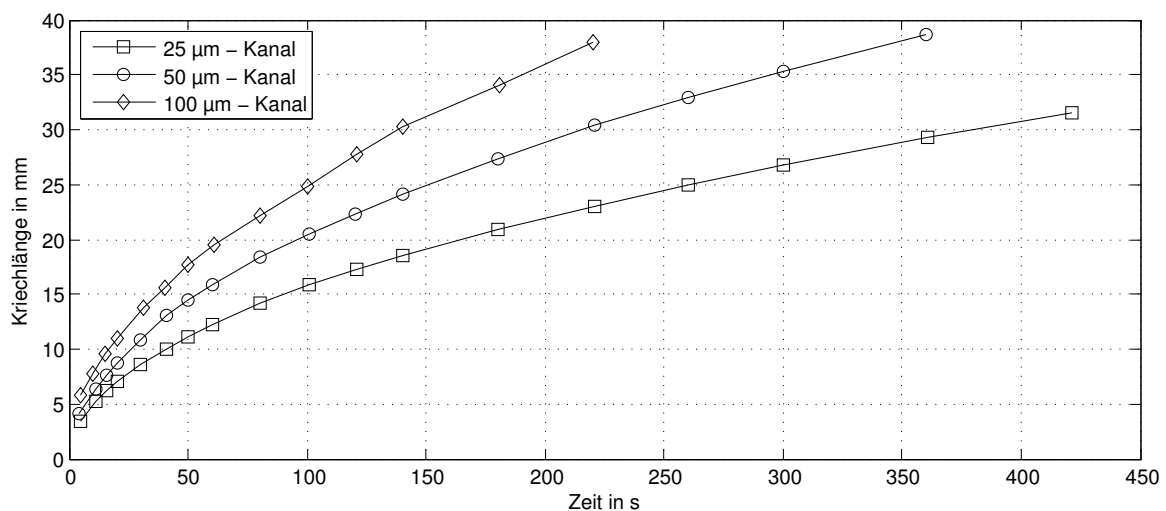


Abbildung 6.15: Kriechlänge bei 25 °C für Kanäle mit 25 μm , 50 μm und 100 μm Breite

Motoröl 5W40 gewählt. Motorenöle dieser Klasse sind weit verbreitet und dafür bekannt, dass sie mit zunehmender Temperatur stark ihre Fließeigenschaften ändern. In Abbildung 6.15 ist die Kriechlänge bei 25 °C für die drei beschriebenen Kanalbreiten dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Kriechlänge und damit die Kriechgeschwindigkeit der Flüssigkeit mit zunehmender Kanalbreite ebenfalls zunimmt und eine Proportionalität zwischen Geometrie und Fließeigenschaften besteht. Die Ergebnisse aus den Messungen bei 15 °C und 35 °C zeigen das gleiche Verhalten und sind im Anhang A abgebildet. Abbildung 6.16 zeigt die Kriechversuche in einem 50 μm breiten und 150 μm tiefen Kanal bei drei verschiedenen Temperaturen. Ähnlich wie in Abbildung 6.15 besteht eine Proportionalität zwischen der Kriechlänge und Temperatur. Je größer der Wert für die Temperatur, umso größer wird der zurückgelegte Weg. Auch hier ähnelt der Verlauf einer Hyperbel. Abschließend wurde die Streuung der zehn Einzelmessungen ausgewertet, um auszuschließen, dass die unterschiedlichen Kriechlängen auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen sind. Wie exemplarisch in Abbildung 6.17 für den 50 μm breiten Kanal dargestellt, schwanken die Einzelmessungen im Vergleich zu den

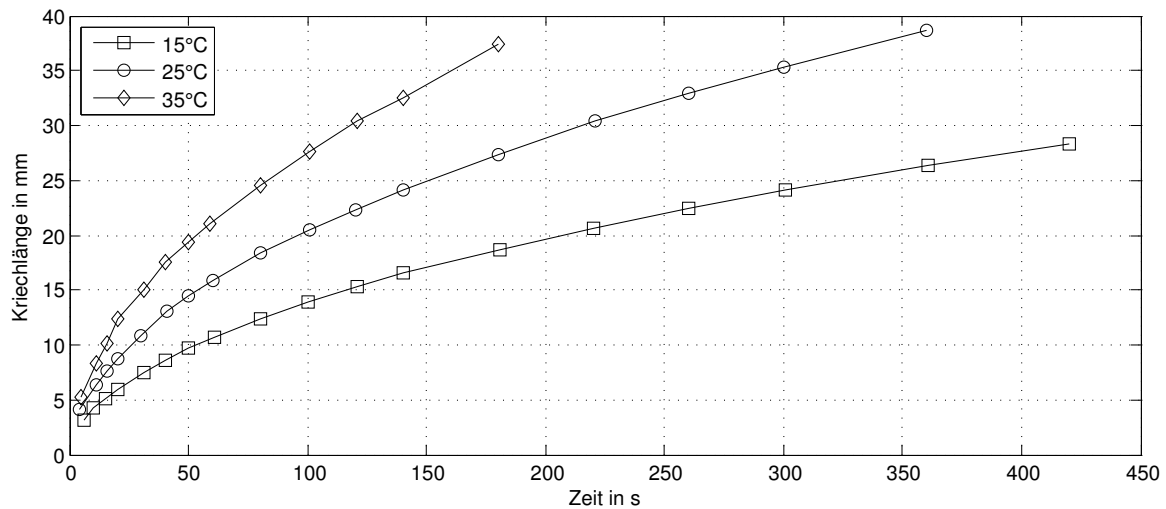


Abbildung 6.16: Kriechlänge in einem Kanal mit 50 μm Breite bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

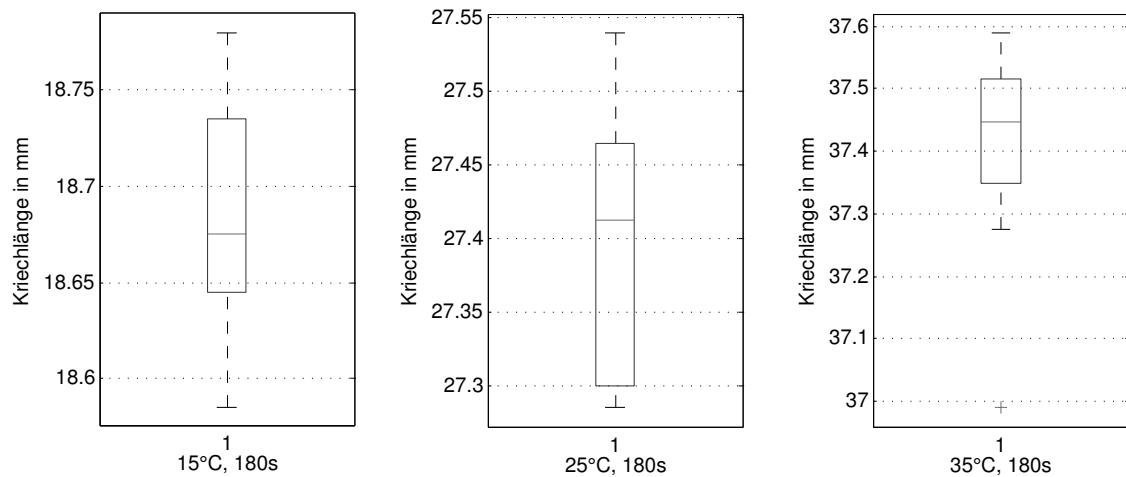


Abbildung 6.17: Streuung der Einzelmessungen in einem 50 μm breiten Kanal zu einer bestimmten Zeit bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

aufgenommenen Kurven nur unwesentlich im Bereich um ein Prozent. Die Messungen sowie die Bestimmung der Streuung für alle übrigen Kanäle ist im Anhang A der Arbeit abgebildet.

7 Validierung des analytischen Modells

7.1 Vergleich des Einflusses der Geometrie auf die Fließgeschwindigkeiten der verschiedenen Modelle

Die geometrischen Größen, die das Fließverhalten innerhalb des Kanals beeinflussen, sind die Dimensionen des Kanals in Form von Höhe und Breite sowie die Oberflächenrauigkeit. Die Rauigkeit nimmt dabei eine Sonderrolle ein, da durch eine vergrößerte Oberfläche nicht nur ein möglicher benetzter Umfang vergrößert wird, sondern auch der Kontaktwinkel maßgeblich beeinflusst wird. Im Extremfall kann die Struktur einer Oberfläche nach Cassie-Baxter zwischen Benetzung und vollständiger Entnetzung entscheiden. In einem ersten Schritt soll nun der Einfluss des Aspektverhältnisses von Kanalbreite zu Kanalhöhe genauer betrachtet werden. Dabei wird mit einem quadratischen Querschnitt und einer Kantenlänge von $25\text{ }\mu\text{m}$ begonnen. Beim klassischen Ansatz wird über die Berechnung des hydraulischen Querschnittes die quadratische Form des Kanals in eine zylindrische Form überführt und mit der Modellierung aus Kapitel 5 verglichen. Ziel ist es dabei, die Eigenheiten des rechteckigen Kanals, insbesondere bei hohen Aspektverhältnissen der Kanalgeometrie, gegenüber zylindrischen und quadratischen Systemen darzustellen.

Wie schon in Abschnitt 5.2.2 erwähnt, wird für erste Näherungen des benetzten Umfangs des Kanals und damit die Dreiphasenkontaktlinie des Fluids im Kanal durch eine einfache Addition der Seitenlängen ermittelt. Im hier vorgestellten Modell beschreibt die Kontaktlinie an jeder Seite eine Parabelform, deren Länge sich nach Gleichung 5.58 berechnet. Die Vergrößerung der Seitenlänge hat damit einen verketteten trigonometrischen Einfluss auf die effektive Länge der Dreiphasenkontaktlinie und damit auch auf die Kraft aus Gleichung 5.11.

Mit der Wahl der Oberfläche aus einem Rotationsparaboloid und einem parabolischen Zylinder zusammenzusetzen, nimmt der Umfang beider Modelle wie in Abbildung 7.1 mit wachsender Kanalbreite w zu.

Ausgehend von einem quadratischen Kanal werden beide Kontaktlinien berechnet. Aufgrund der Parabelform der hier vorgestellten Methodik ist der Wert der klassischen Berechnung deutlich geringer. Wird die Kanalbreite erhöht, wird ein parabolisches Zylinderstück eingesetzt, welches an der Kontaktlinie auch eine Gerade bildet (siehe Abbildung 5.12). Somit wird die Strecke der Parabelform nicht weiter erhöht und der Umfang nimmt im gleichen Maße zu wie beim Rechteck.

Der benetzte Umfang geht linear in die Berechnung der Kapillarkraft aus Gleichung 5.11 ein,

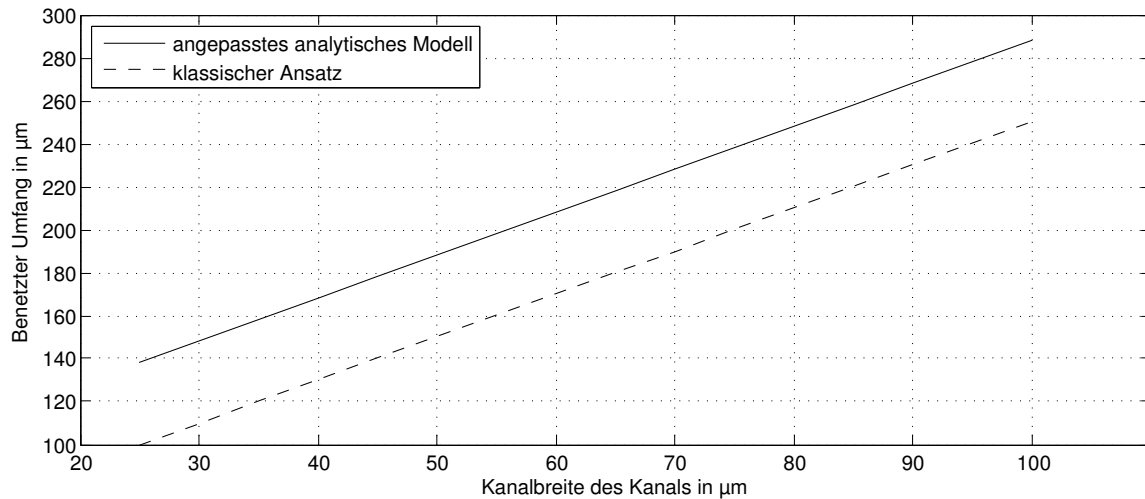


Abbildung 7.1: Länge der Dreiphasenkontaktlinie an den Kanalwänden in Abhängigkeit der Kanalbreite bei konstanter Kanalhöhe

wodurch diese mit dem hier vorgestellten Modell ebenfalls bei einem höheren Startwert beginnt und anschließend parallel zum klassischen Modell verläuft. Qualitativ haben beide Modelle den gleichen Verlauf. Eine Erhöhung der Kanalgeometrie führt zu einer Verlängerung der Dreiphasenkontaktlinie und damit direkt zur Erhöhung der Kapillarkraft.

Die Oberfläche des Meniskus ist in diesem Modell ein Produkt aus den Parabellängen der Dreiphasenkontaktlinie. Es wird also für den quadratischen Querschnitt ein Produkt aus Parabel mal Parabel berechnet, für das Rechteck ein Produkt aus Parabellänge und Parabelinklusive Kantenlänge des parabolischen Zylinders wie in Abbildung 5.12. Damit ist auch hier bei Zunahme der Kanalbreite ein höherer Startwert der Fläche zu sehen. Für den klassischen Ansatz mit hydraulischem Durchmesser ist die Oberfläche des Meniskus ein Produkt aus zwei geraden Kanten und damit ein ebenes Rechteck, welches in eine Kreisform übertragen wird. Durch das Produkt der Kanten wird auch der Anstieg für den vorgestellten analytischen Ansatz für rechteckige Querschnitte größer als der beim klassischen Modell, da die unveränderte Kante b den Anstieg m der Geradengleichung symbolisiert und dieser bei der Parabel einen größeren Wert hat als beim klassischen Ansatz. Die Kanalbreite w kann als Variable x der Geradengleichung für den Anstieg der Oberfläche betrachtet werden. Der Zusammenhang ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Aus dem Quotienten von Kraft pro Fläche kann der Kapillardruck für den Druckgradienten ermittelt werden. Wie schon erwähnt, skaliert die Kraft nahezu linear mit der Kanalbreite und damit mit dem Aspektverhältnis. Die Oberfläche skaliert linear mit der Kanalbreite, allerdings mit deutlich größerem Anstieg als die Kraft. Das hat zur Folge, dass beim Kapillardruck am Meniskus der Zähler langsamer steigt als der Nenner und damit der Druck mit steigender Kanalbreite sinkt. Der Zusammenhang ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

Die genauen Skalierungsfaktoren für Einzelgrößen wie die Kanalbreite sind aufgrund der Reihenentwicklung und einiger Vereinfachungen während der analytischen Berechnungen

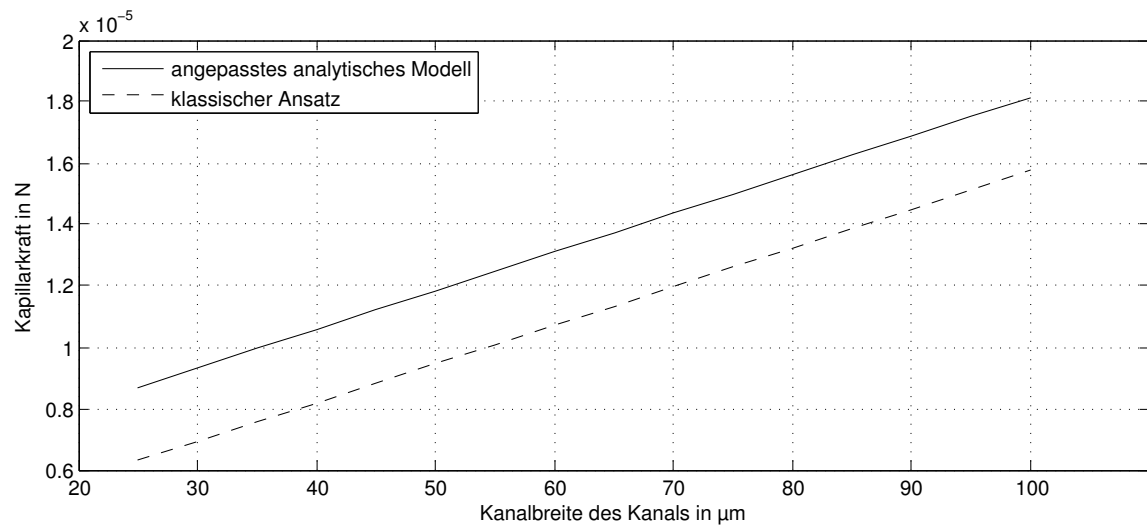


Abbildung 7.2: Kapillarkraft in Abhängigkeit der Kanalbreite bei konstanter Kanalhöhe

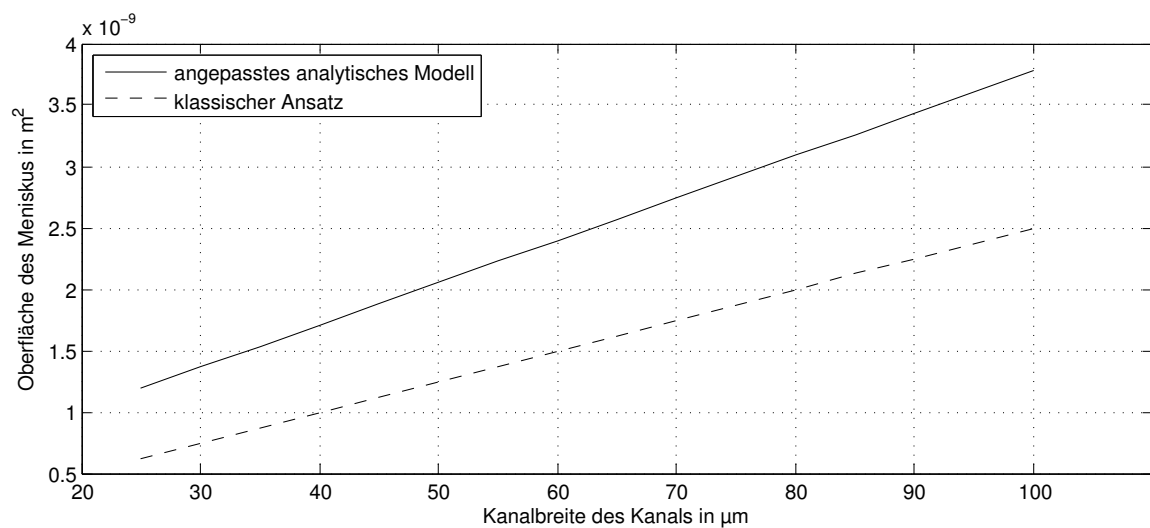


Abbildung 7.3: Oberfläche des Meniskus in Abhängigkeit der Kanalbreite bei konstanter Kanalhöhe

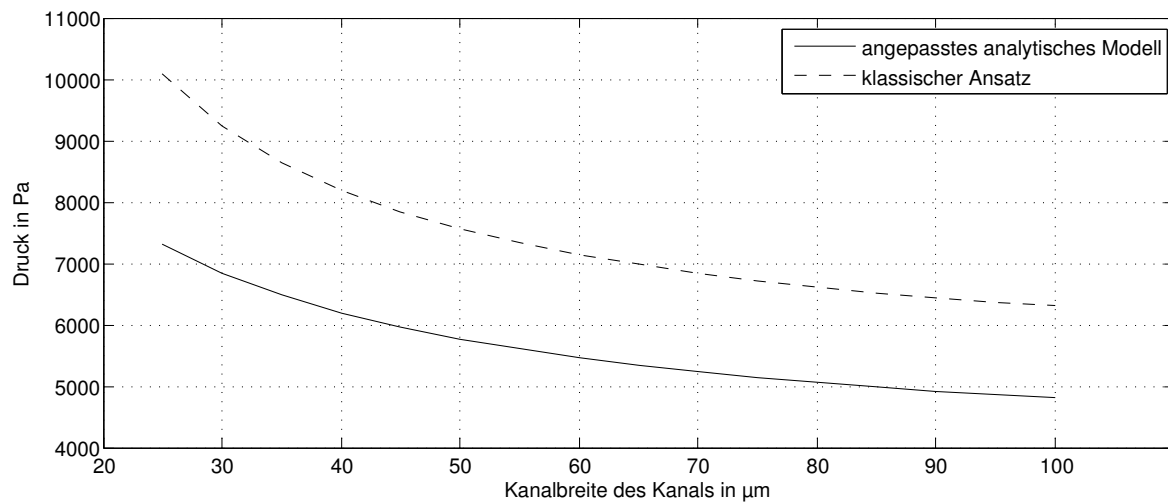


Abbildung 7.4: Druck auf den Meniskus in Abhängigkeit der Kanalbreite bei konstanter Kanalhöhe

kaum noch nachvollziehbar, da die jeweiligen Größen zum Teil in komplexen trigonometrischen Beziehungen auftreten. Um den tendenziellen Verlauf und insbesondere den Unterschied zu einer Übertragung auf zylindrische Systeme zu zeigen, wurde die variable Kanalbreite in die Lösung der partiellen Differentialgleichung 5.142 eingesetzt und grafisch in Abbildung 7.5 dargestellt. Hier wird der Unterschied der Modelle deutlich. Insbesondere bei hohen Aspektverhältnissen zeigt sich eine große Abweichung zwischen einer Annäherung mittels hydraulischen Durchmessers und der Berechnung mit der rechteckigen Geometrie. Während die Kriechlänge bei 50 sec für hydraulische Durchmesser ansteigt, zeigt die Berechnung am Rechteck ein lokales Optimum bei einem bestimmten Aspektverhältnis. Dieses Optimum zeigt den Punkt, bei dem ein größtmöglicher Druckgradient einer kleinen newtonschen Reibung gegenüber steht.

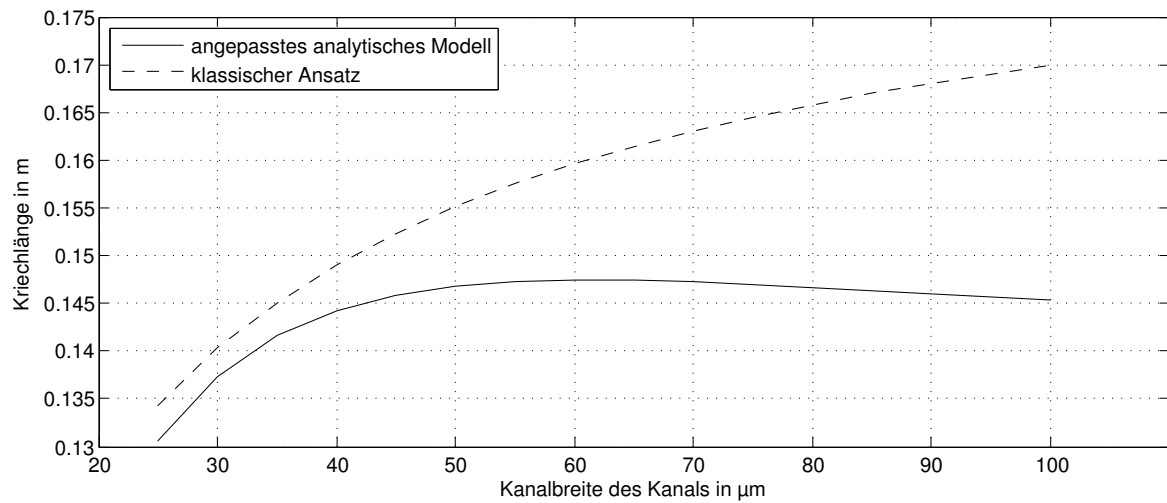


Abbildung 7.5: Zurückgelegter Weg im Kanal nach einer Zeit von 50 sec in Abhängigkeit der Kanalbreite bei konstanter Kanalhöhe

7.2 Vergleich des Einflusses der stofflichen Größen auf die Fließgeschwindigkeiten der verschiedenen Modelle

7.2.1 Einfluss des Kontaktwinkels auf den Weg-Zeit-Verlauf

Der Kontaktwinkel nimmt unter den stofflichen Parametern eine besondere Rolle ein. Während Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung meist nur linear oder im Nenner einzelner Terme der Lösung der partiellen Differentialgleichung auftreten, ist der Kontaktwinkel bereits bei der Längenberechnung der Dreiphasenkontaktlinie enthalten. Dabei wird über den Öffnungswinkel die Form der Parabeln an den jeweiligen Seitenwänden und die Krümmung des Meniskus beschrieben. Damit ist der Kontaktwinkel auch in der Berechnung von Oberfläche, Kapillarkraft und allen folgenden Größen enthalten. Für den Umfang selbst besteht eine komplexe trigonometrische Verkettung, ähnlich wie bei der Kanalbreite, wie in Abbildung 7.6 gezeigt. Bei Kontaktwinkeln die gegen Null gehen, werden die Zweige der Parabel parallel und damit die Parabellänge unendlich. Mathematisch wird das durch einen Quotienten $\frac{1}{\tan \theta}$ in Gleichung 5.67 erreicht. An der Stelle $\theta = 0$ wird der Quotient ebenfalls unendlich. Abbildung 5.10 zeigt, dass je näher der Winkel an 90 heranreicht, umso ähnlicher wird die Parabel einer Geraden mit der Seitenlänge w beziehungsweise b des Kanals. In die Kapillarkraft fließt der Kontaktwinkel als $\cos \theta$ und über den Umfang im Nenner ein. Damit ist das Verhältnis der Modelle zueinander ähnlich, allerdings mit einem zusätzlichen negativen Anstieg der Kurven wie in Abbildung 7.7. Es gilt also, dass je größer der Kontaktwinkel, umso geringer die Kraft. Im Falle des neuen Ansatzes geht die Kraft gegen unendlich für Kontaktwinkel gegen Null. Für die Kontaktwinkelabhängigkeit der Oberfläche wie in Abbildung 7.8 gilt Ähnliches wie für die Abhängigkeit von der Kanalbreite. Durch die Veränderung des Kontaktwinkels wird über die Parabellänge der Dreiphasenkontaktlinie auch die Oberfläche des Meniskus verändert, da dieser ein Produkt aus den Längen in x- und y- Richtung ist. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass alle Kontaktlinien an den Kanalwänden vom Winkel beeinflusst werden und nicht wie im Fall der variablen Breite nur zwei von vier. Hierbei ist zu erwähnen, dass ein steigender Kontaktwinkel eine Verkleinerung der Parabellängen zur Folge hat, was durch die Lage des Winkels im Modell verursacht wird. Der Druck am Meniskus sinkt mit steigendem Kontaktwinkel immer weiter ab. Für den neuen Modellansatz zeigt sich jedoch ein lokales Maximum des Druckes, welches im klassischen Modell nicht vorkommt. Durch die fehlende Abhängigkeit des Kontaktwinkels in der Oberfläche des Meniskus beim klassischen Ansatz ist der Nenner des Druckterms konstant. Beim neuen Ansatz ist das nicht der Fall. Bei besonders kleinen Winkeln steigt die Oberfläche schneller als die Kraft im Nenner und führt zum Abfallen des Drucks in Abhängigkeit des Kontaktwinkels.

Gleiches gilt für die Berechnung des zurückgelegten Weges. Auch hier zeigt sich das lokale Maximum. Je größer der Kontaktwinkel, also je mehr sich die Parabel in ihrer Form an eine Gerade annähert, umso mehr stimmen die Werte des klassischen Ansatzes mit dem neuen

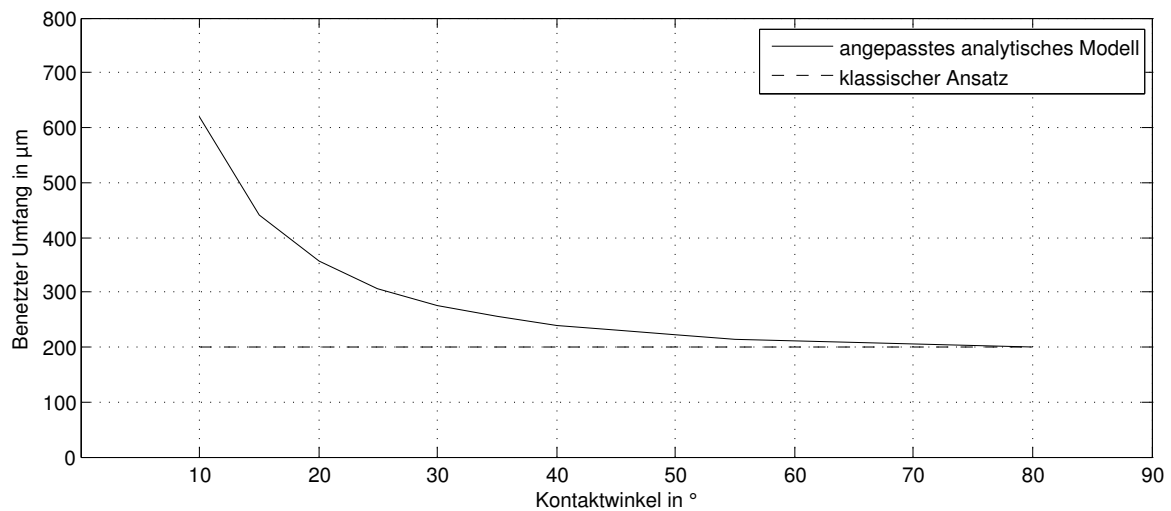


Abbildung 7.6: Länge der Dreiphasenkontaktlinie an den Kanalwänden in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei quadratischer Kanalgeometrie

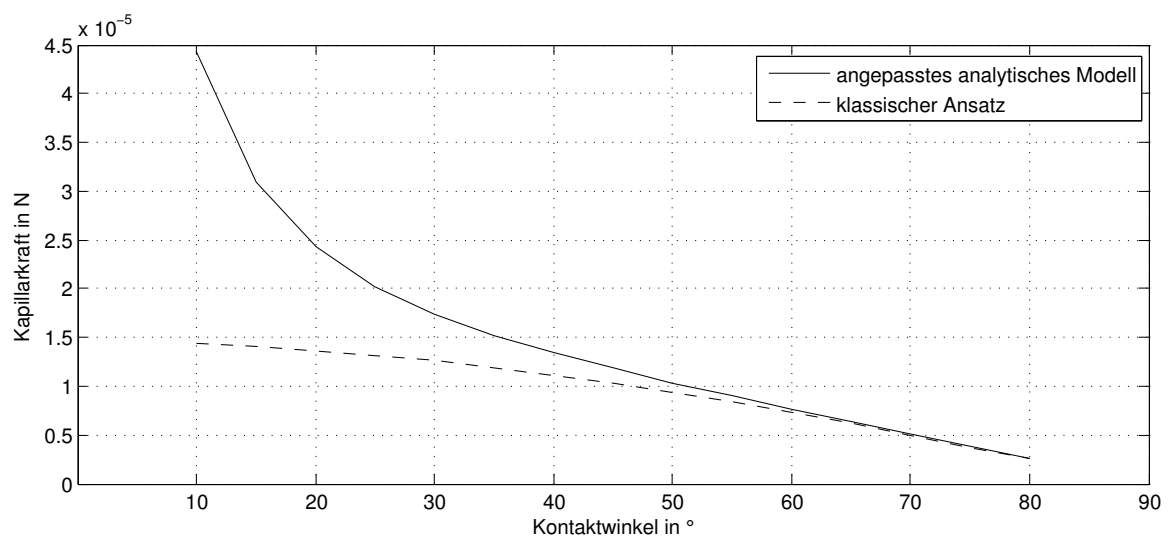


Abbildung 7.7: Kapillarkraft in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei quadratischer Kanalgeometrie

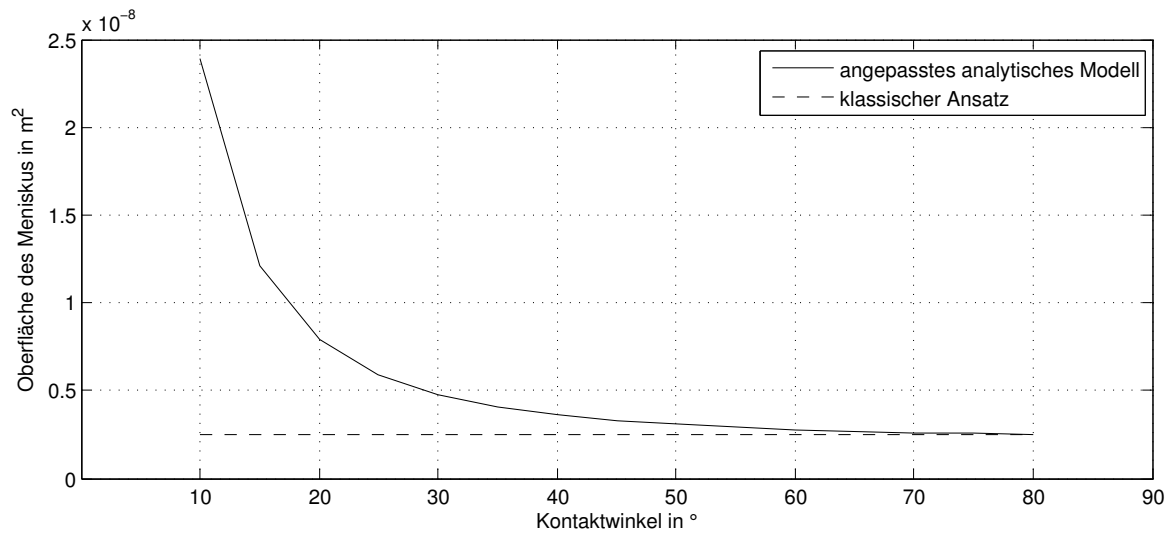


Abbildung 7.8: Oberfläche des Meniskus in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei quadratischer Kanalgeometrie

Modell überein. Die in Abbildung 7.10 sichtbare Abweichung ist auf die Reihenentwicklung und den Abbruch nach dem ersten Glied zurückzuführen.

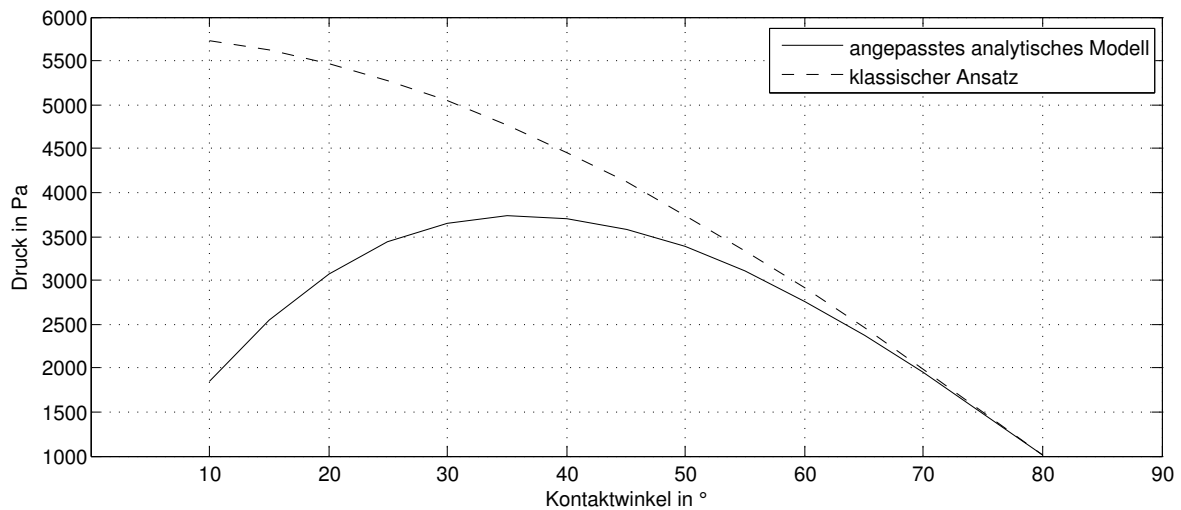


Abbildung 7.9: Druck auf den Meniskus in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei quadratischer Kanalgeometrie

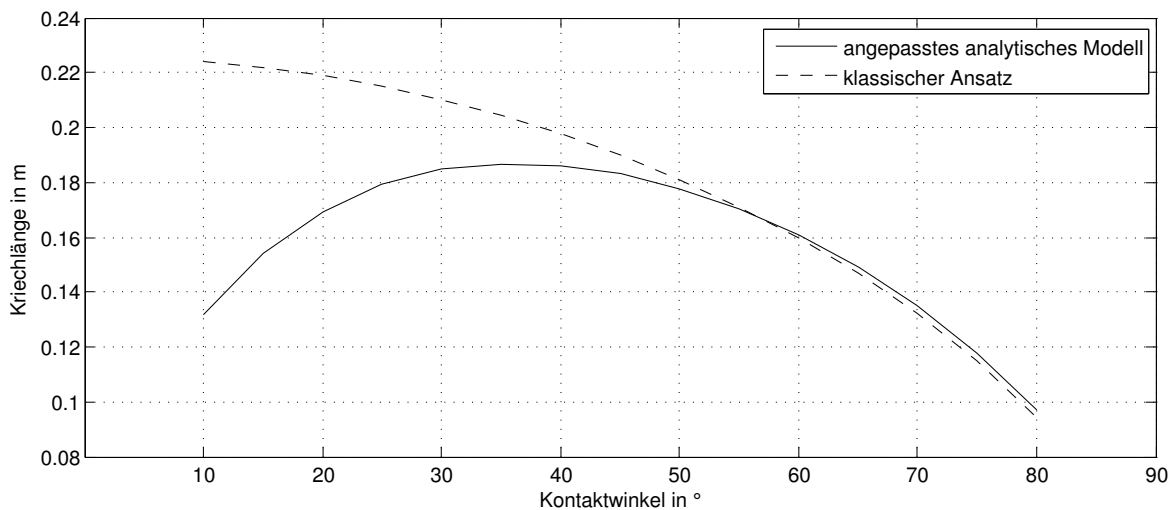


Abbildung 7.10: Zurückgelegter Weg im Kanal nach einer Zeit von 50 sec in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei quadratischer Kanalgeometrie

7.2.2 Einfluss der Dichte auf den Weg-Zeit-Verlauf

Die Dichte als Parameter taucht in der hier verwendeten Gleichung 5.21 im Nenner von Druckgradient und Geschwindigkeitsprofil auf. Durch die Integration der Beschleunigung auf der linken Seite der Gleichung geht der Einfluss der Dichte als Parameter gegen Null. In beiden Modellen ist in Abbildung 7.11 eine Konstante dargestellt.

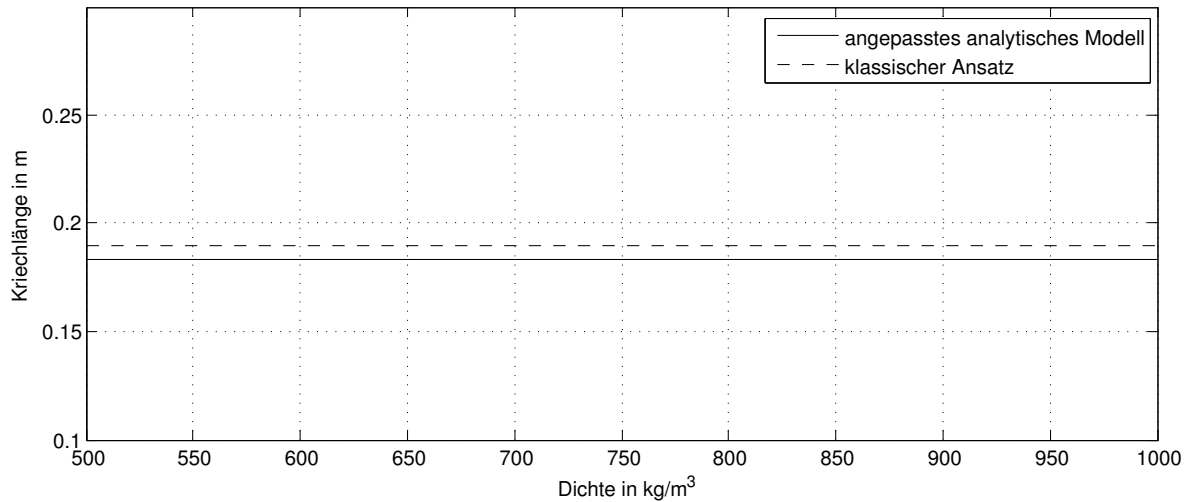


Abbildung 7.11: Zurückgelegter Weg im Kanal nach einer Zeit von 50 sec in Abhängigkeit der Dichte des Fluids bei quadratischer Kanalgeometrie

7.2.3 Einfluss der dynamischen Viskosität auf den Weg-Zeit-Verlauf

Die dynamische Viskosität ist ein Maß für die Reibung in einem Fluid. Die Abhängigkeit der Gleichung von der Viskosität ist für beide Modelle gleich. Daher ist auch der Verlauf der Kriechlänge in Abhängigkeit der Viskosität in Abbildung 7.12 nahezu identisch. Die Unterschiede kommen wiederum aus der Vereinfachung der Reihenentwicklung des neuen analytischen Ansatzes.

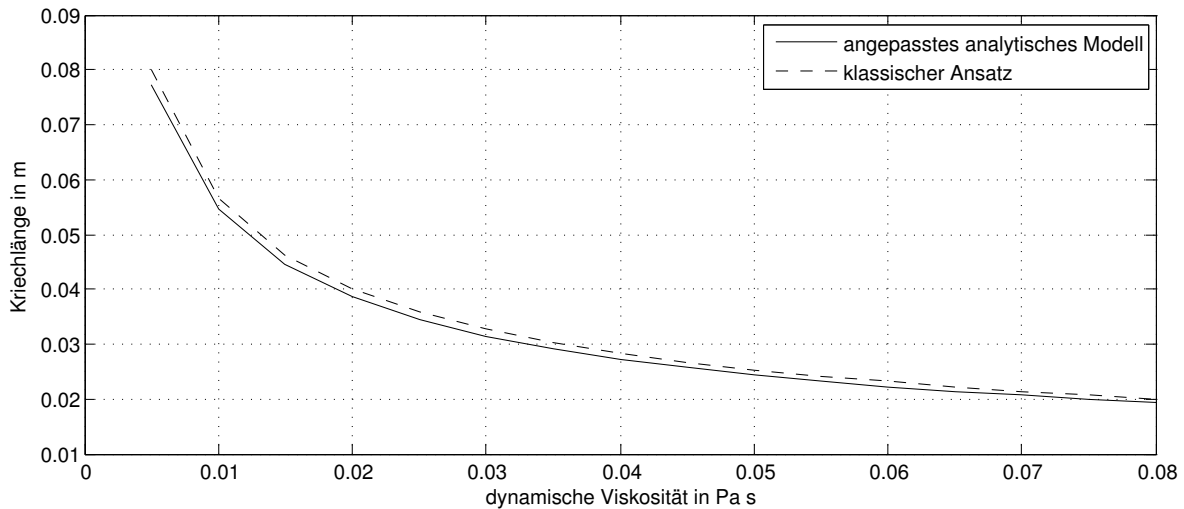


Abbildung 7.12: Zurückgelegter Weg im Kanal nach einer Zeit von 50 sec in Abhängigkeit der dynamischen Viskosität des Fluids bei quadratischer Kanalgeometrie

7.2.4 Einfluss der Oberflächenspannung auf den Weg-Zeit-Verlauf

Der Parameter σ steht über die Kapillarkraft im Nenner des Druckgradienten. Da hier keine geometrische Abhängigkeit besteht, stimmen auch in diesem Fall wie in Abbildung 7.13 die Verläufe der beiden Graphen nahezu überein.

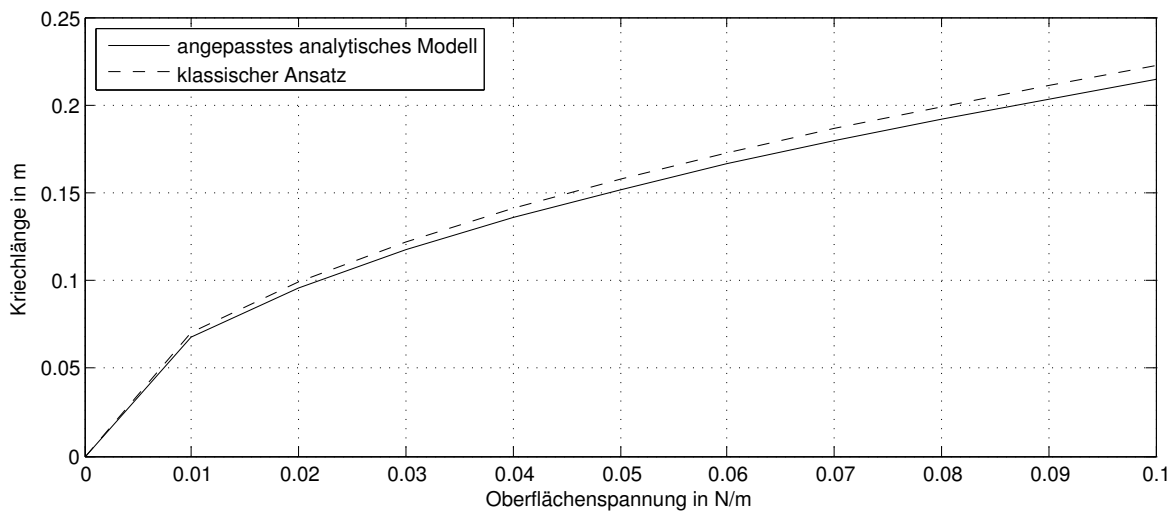


Abbildung 7.13: Zurückgelegter Weg im Kanal nach einer Zeit von 50 sec in Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Fluids bei quadratischer Kanalgeometrie

8 Demonstratoraufbau im Rahmen des Projektes SmartPack

8.1 Modulare Umsetzung von Sensor und RFID-Reader

Die Entwicklung eines Sensors zur Bestimmung eines Temperatur-Zeit-Integrals war Bestandteil der Arbeiten für das Projekt SmartPack. Die TU-Ilmenau war durch das Institut für Micro- und Nanotechnologien (IMN) über eine Laufzeit von zwei Jahren an dem Projekt beteiligt. Ziel war es dabei, massentaugliche RFID-Transponder mit der Möglichkeit zur Integration von Sensoren für Einzelverpackungen zu entwickeln. Die Schwierigkeit dabei besteht im niedrigen zulässigen Endpreis von ca. 0,05 €. Rund die Hälfte der Summe entfällt dabei auf Herstellung sowie Aufbau- und Verbindungstechnik der Antenne selbst. Die Herausforderung besteht darin, eine Antenne mit zu entwickeln, welche rund 1 m Reichweite ermöglicht bei gleichzeitiger gesetzlich regulierter maximaler Sendeleistung und metallischen Materialien innerhalb der Verpackung, die unter Umständen das Signal negativ beeinflussen. Im Rahmen des Projektes wurde die Aufgabe der Antennenentwicklung von der Firma *NXP Semiconductors Germany* durchgeführt. Die Integration der RFID-Transponder in den Packstoff, beispielsweise durch Labeltechnologie, sowie die Konzeption der dafür notwendigen Sondermaschinen für eine kostengünstige Produktion, wurde durch den Partner *ASEM Präzisionsautomaten GmbH* umgesetzt. Die verschiedenen Produkte für mögliche Anwendungen sowie die Packstoffmaterialien wurden vom Projektpartner *ALCAN Packaging Singen* bereitgestellt.

Die Vision hinter der Entwicklung des Sensorelementes ist eine langfristige Integration aller Komponenten in den Packstoff. Für die Umsetzung eines Demonstrators zu Projektende und den Beweis der Machbarkeit eines passiven Temperatur-Zeit-Integrators wurde aus Zeit- und Kostengründen auf einen modularen Aufbau zurückgegriffen. Dieser bietet den Vorteil durch den Austausch einzelner Komponenten wie dem Sensor bei gleicher Konfiguration andere Einsatzfelder abzudecken und so die Anpassbarkeit des Systems auf verschiedene Anforderungen zu beweisen. Die Auswertung des Sensors erfolgte daher resistiv, also durch eine Widerstandsmessung. Für eine integrierte Lösung ist eine kapazitive Messung zu bevorzugen, da der Sensor auf diese Weise den bereits vorhandenen Schwingkreis innerhalb des Transponders als aktive Komponente beeinflussen kann. So kann auf weitere elektronische Bauteile verzichtet werden, was dem Preis zugutekommt. Ein weiterer Vorteil des modularen Demonstratorkonzeptes ist die so mögliche parallele Entwicklung der Einzelkomponenten bei den jeweiligen Projektpartnern, was bei der geplanten Laufzeit entscheidend war.

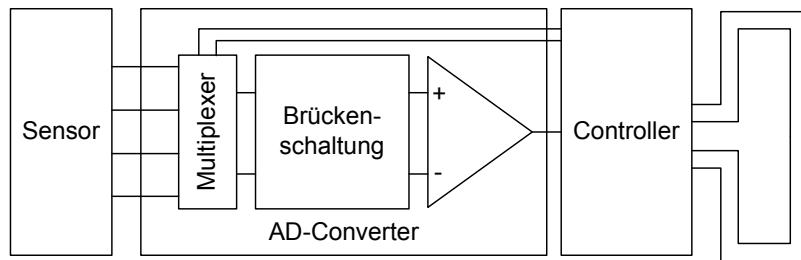


Abbildung 8.1: Schaltung zur Auswertung eines resistiven Sensorelementes

Um jedoch generell die Möglichkeit der Integration zu beweisen, wurde das Sensorelement nicht mit klassischen Werkstoffen der Mikrosystemtechnik aufgebaut, sondern mit dem UV-strukturierbaren Polymer SU8. Neben dem Beweis der generellen Machbarkeit bietet SU8 auch den Vorteil, dass es transparent ist und damit eine optische Kontrolle der Kriechlänge zulässt. Der schematische Aufbau des gesamten Demonstrators ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

Die Signale vom Sensorelement werden hierbei an einen Multiplexer übertragen. Dort wird der Widerstand zwischen den einzelnen Elektroden als Differenz umgewandelt und an die Messbrücke weitergeleitet. Auf diese Weise ist es möglich die Differenzen zwischen den jeweiligen Elektroden auszuwerten und miteinander zu vergleichen. Der Widerstandswert des Sensors bildet den regelbaren Widerstand für die Messbrücke und wird dort mit einem Referenzwert verglichen. Über einen Operationsverstärker werden die Ausgangssignale an einen Mikrocontroller übermittelt und per RFID-Reader ausgelesen.

8.2 Materialauswahl und Vorversuche zum Aufbau des Demonstrators

Zur Umsetzung der Kanalstrukturen in SU8 wurden im Vorfeld am Institut für Mikro- und Nanotechnologien zahlreiche Untersuchungen zur Prozessierung durchgeführt und entsprechende Standardrezepte eingeführt, die eine Prozessierung von SU8 ohne Fehlerbilder wie Spannungsrisse, Kantenverrundung oder Ähnliches ermöglichen. Für die Anwendung ist es wichtig, dass die Wandungen der Kanäle eine gewisse Höhe erreichen. Verbunden mit verschiedenen Kanalbreiten ergeben sich in den Grenzbereichen sehr hohe Aspektverhältnisse. Bei einer üblichen Kanalhöhe von 150 µm wurden Tests mit Kanalbreiten von 10 µm bis 200 µm durchgeführt. Der UV-empfindliche Fotolack SU8 zählt zu den *negativ-resist-Lacken*. Das heißt über Bestrahlung mit ultravioletttem Licht durch eine entsprechende Maskierung vernetzen die belichteten Bereiche. Die nicht belichteten Teile werden im Anschluss durch einen Entwicklungsschritt herausgelöst. Für den Demonstrator selbst wurden Glassubstrate als Trägermaterial für die Elektroden genutzt, um so auch die notwendige Stabilität für das Modulare System zu erhalten. Bei späteren Anwendungen in Packstoffen kann auf solche Versteifungen verzichtet

werden. Um den Fotolack zu verarbeiten, wurde dieser mit einer Rampenfunktion bei variabler Drehzahl mit dem sogenannten Spin-On-Verfahren aufgeschleudert. Dabei wurde mit einer Rampe von $125 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ pro Sekunde auf eine Enddrehzahl von $3000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ beschleunigt und diese für 40 s gehalten. Der anschließende Softbake diente dem Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Lack. Durch eine Gewichtsmessung vor und nach dem Bakeschritt lässt sich prüfen, ob das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, da der Lack so ca. 20 % seines Ausgangsgewichtes verliert. Da das Lösungsmittel an der Oberfläche des Lackes schneller verdampft als im Inneren, dauert der Softbakeschritt aufgrund der geringen Diffusionsrate des Lösungsmittels aus dem Inneren entsprechend lang. Im vorliegenden Fall wurde das beschleunigte Substrat 300 min auf einer Hotplate bei 90 °C getempert. Nach der vorgegebenen Zeit wird dabei die Temperatur der Hotplate in 120 min auf 25 °C reduziert. Auf diese Weise können Spannungen in der Lackschicht reduziert werden, die bei der folgenden Strukturierung zu Rissen führen könnten. Das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels ist insbesondere für den folgenden Lithografieschritt entscheidend. Sind noch Reste des Lösungsmittels im Lack vorhanden, kann es dazu führen, dass die verwendete Maske am Substrat klebt und dabei verschmutzt oder die Oberfläche des Substrates beschädigt.

Die Strukturierung des SU8 erfolgt durch Fotolithografie an einem Maskaligner MA8 der Firma *SÜSS Microtech AG*. Durch einen in den Lichtweg eingebrachten Filter kann so Licht mit Wellenlängen unterhalb 356 nm herausgefiltert werden, um das sogenannte T-Topping, also das Ausbilden eines T-förmigen Lackprofils, zu verhindern. Um eine hohe Auflösung zu erreichen, wurde bei diesem Schritt im Contact Mode gearbeitet, bei dem die Maske direkt auf das Substrat gepresst wird. Nach der Belichtung erfolgt das sogenannte Post Exposure Bake. Während bei der Belichtung die Quervernetzung aktiviert wird, erfolgt in diesem Schritt die vollständige Quervernetzung des SU8. Hierbei ist erneut die Temperaturkurve beim Tempern von entscheidender Bedeutung. Neben den entsprechenden Zeiten zur Einkopplung der thermischen Energie ist vor allem der Abkühlvorgang entscheidend. Bei der vorgestellten Struktur wurde das Substrat 45 min auf einer Hotplate bei 80 °C getempert und anschließend 120 min mit einer Rate von $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 25 °C kontrolliert abgekühlt.

Die Entwicklung, also das Herauslösen der nicht belichteten Bereiche, erfolgt mit der Chemikalie PGMEA in einem Megaschallbad. Durch die hohen Aspektverhältnisse und die damit verbundene Schwierigkeit beim Abtransport der entwickelten Strukturen, wird die Vibration im Megaschallbad genutzt, um die Materialien besser abzutransportieren. Hierbei gilt es, die Leistung der Megaschallquelle so zu wählen, dass zwar möglichst viel Material abtransportiert werden kann, dabei aber keine Strukturen abgelöst werden. Bei den hier genutzten Strukturen in 8.2 konnten Kanäle mit 150 µm Tiefe und einer Breite von 25 µm schon nicht mehr vollständig frei entwickelt werden.

Für die notwendigen Elektrodenstrukturen wurde auf den Glaswafern per Standard-Lift-Off-Verfahren strukturiert. Dabei wird ein Negativlack auf den Glaswafer aufgeschleudert und lediglich die Flächen freigestellt, auf denen sich Elektroden befinden. Zu Testzwecken wurden Substrate mit Gold und Aluminium-Silizium-Kupfer beschichtet, um die Kontaktierung mittels

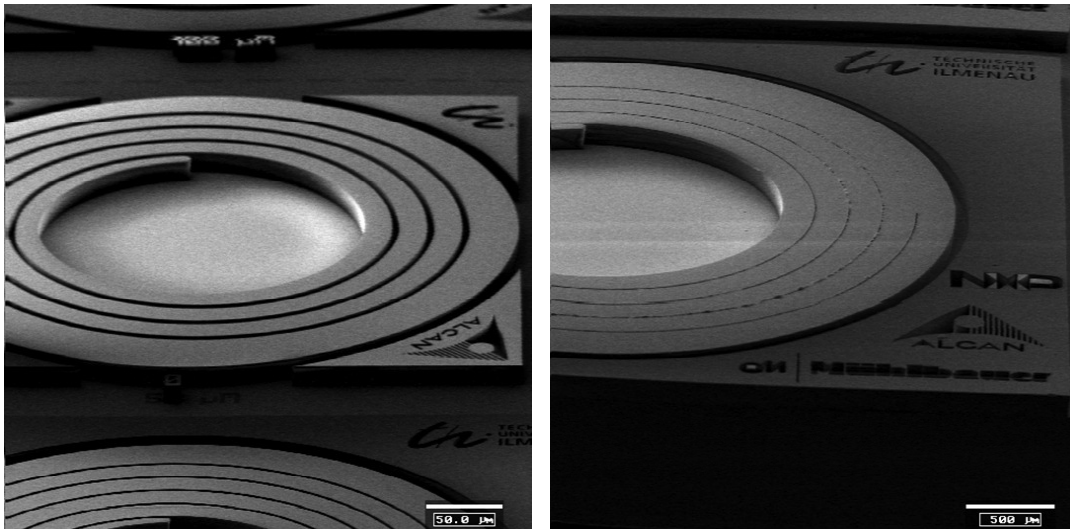


Abbildung 8.2: REM Aufnahmen der Ergebnisse der SU8-Prozessentwicklung für die Kanalstrukturen

Löten und Wirebonden zu ermöglichen. Auf diese Weise wurden Deckel- und Bodenelektroden strukturiert, wobei die Bodenelektrode flächig den Kanalboden bedeckt, während die Deckelektroden an verschiedenen Stellen des Kanals positioniert sind und an den Rand des Bauteils geführt werden.

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Kanalstrukturen und der Substrate wurden für den finalen Aufbau auf dem Substrat mit Boden- und Deckelektrode Haftvermittlerschichten aus einem dünnflüssigen SU8 2000.5 mit 5 µm Dicke aufgebracht und mit der jeweiligen Elektrodenmaske in einem weiteren Lithografieschritt über den Elektroden geöffnet. Hier wurde wiederum mit einer Rampenfunktion von $125 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ pro Sekunde der Lack beschleunigt und anschließend 40 s mit $1500 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ geschleudert. Die Kanalstruktur selbst wurde dann direkt auf die Bodenelektrode prozessiert.

Die so entstandene Struktur ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Noch vor dem Vereinzeln des Bodensubstrates wurde mittels Ultraschallbohren in der Mitte der Struktur eine Öffnung gebohrt, durch die dann das Kriechmedium direkt in das Reservoir gefüllt werden konnte. Das Vereinzeln selbst erfolgte mittels Standardprozess auf einer Wafersäge.

Die in Abbildung 8.3 dargestellten Justagemarken für die verschiedenen Lithografieschritte dienten anschließend zum Ausrichten der Deckel- auf den Bodensubstraten. Mithilfe einer Prägeanlage wurden Deckel- und Bodenstruktur mit einer Temperatur von ca. 100 °C verklebt. Der Ablauf zur Herstellung eines solchen Sensorelementes ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Mit der Elektrodenanordnung in Deckel und Boden ist es möglich das Sensorelement sowohl kapazitiv als auch resistiv auszuwerten. Durch eine ausreichend große Fläche der einzelnen Deckelektrode kann eine Kapazitätsänderung bestimmt werden, sobald sich ein Kriechmedium zwischen die beiden Flächen bewegt. Auf die gleiche Weise kann über die beiden Elektroden und das Dielektrikum der Widerstand des Fluids bestimmt werden. Darüber hinaus ist es

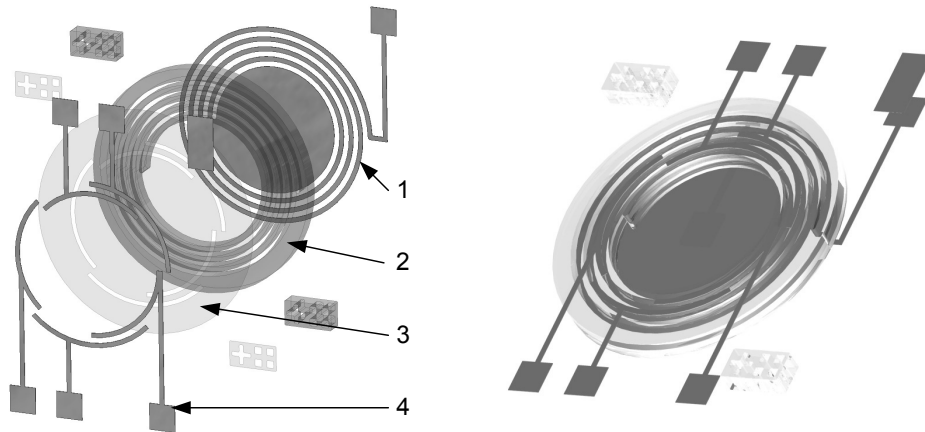


Abbildung 8.3: links: Explosionszeichnung des Demonstrators mit 1: durchgängige Grundelektrode, 2: SU8-Kanalstrukturen mit Justagemarken, 3: Haftvermittlerschicht mit Öffnungen für Elektroden und Justagemarken, 4: mehrteilige Deckelektrode

möglich zwischen den einzelnen Deckelektroden zu messen. Insbesondere für mögliche Entmischung eines heterogenen Fluids oder den Sonderfall, dass nur die Wandung des Kanals bedeckt ist, kann hier eine zusätzliche Messgröße zur Kontrolle generiert werden.

Der im Projekt SmartPack hergestellte Demonstrator kann als Beweis für die Machbarkeit eines Sensors zur Temperatur-Zeit-Integration betrachtet werden. Durch die Materialauswahl und den generellen Aufbau wurde ebenfalls gezeigt, dass eine industrielle Umsetzung in Massenproduktion möglich ist. Neben der generellen Machbarkeit und den übrigen Anforderungen aus Kapitel 2 ist jedoch für die Umsetzung in einem Produkt auch die Ausbeute und die Funktionssicherheit ausschlaggebend.

Für die modulare Variante des Demonstrators wurde ein leitendes Fluid für die Bestimmung einer Widerstandsänderung benötigt. Hierfür wurden am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (TITK) verschiedene geeignete Materialien recherchiert und den vorgegebenen Rahmenbedingungen angepasst. Neben der Auswahl und Beschaffung eines Wachses, mit einem sehr kleinen Schmelzbereich und einem Schmelzpunkt knapp unterhalb der benötigten Sterilisationstemperatur, wurden hier auch die leitenden Anteile beigemischt. Bei den Versuchen im TITK wurden verschiedene Wachse auf Schmelzpunkt und das Viskositätsverhalten untersucht. Sogenannte Polyolefinwachse haben sich für den Einsatz bei 120 °C als am besten geeignet erwiesen. Diese Wachse wiederum variieren in Molekulargewicht und Verzweigungsgrad. Der Verzweigungsgrad gibt an, wie groß die jeweiligen Ketten des Polymers sind und hat dabei einen wesentlichen Einfluss auf das Schmelzverhalten. In den Versuchen wurden vier verschiedene Typen Viscowax der Firma Innospec Leuna mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden und Oxidationszuständen beschafft und untersucht. Den vier Wachsypen wurden dann jeweils die zwei verschiedenen Rußtypen PPRINTX XE2 und PRINTX L6 der Firma Evonik mit 30%Volumenanteil beigemischt. Der Rußtyp LE6 ist ein Pigmentruß und

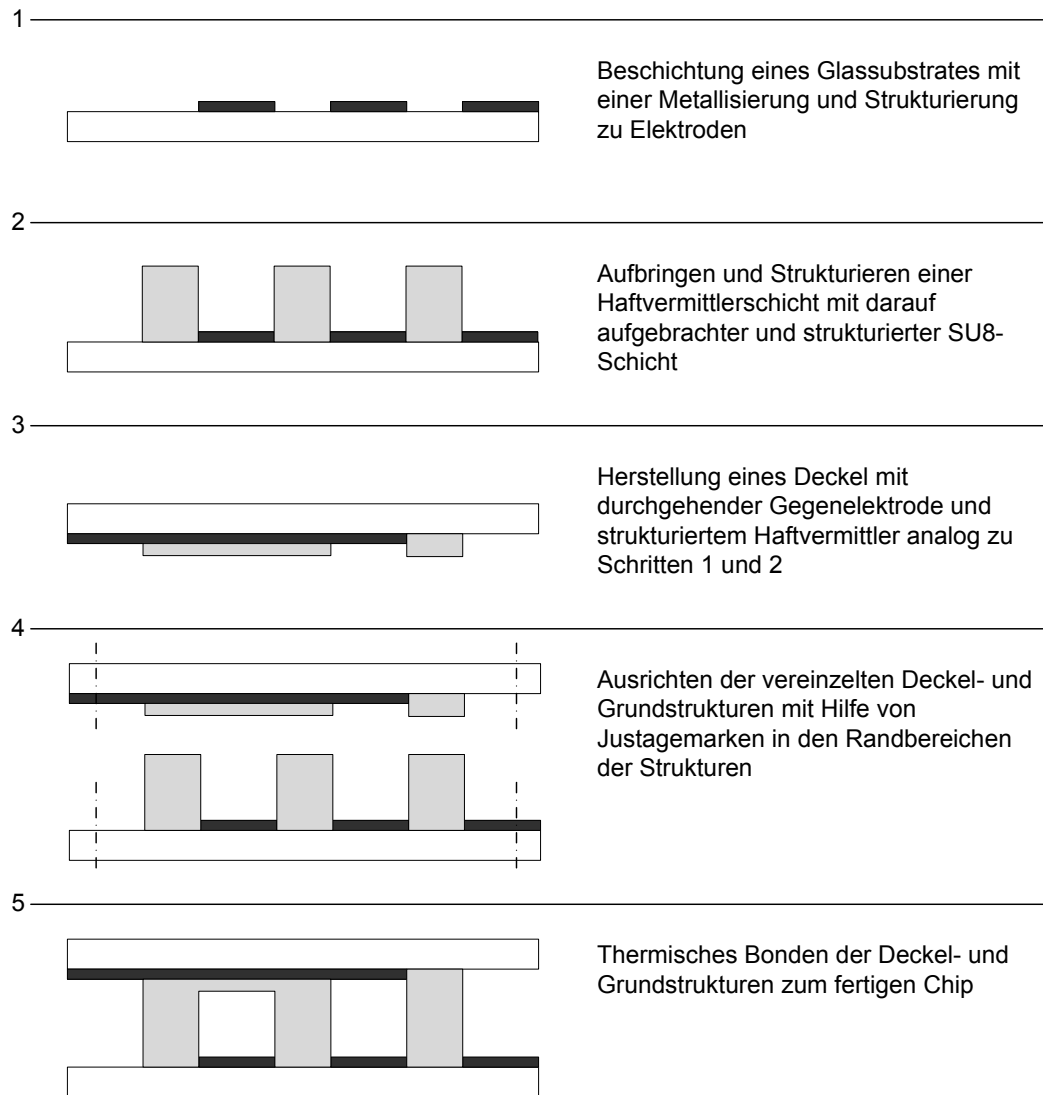


Abbildung 8.4: Schematischer Ablauf der Herstellung eines Demonstrators für ein Sensorelement zur Temperatur-Zeit-Integration

XE2 ein Hochleitfähigkeitsruß. Das Vermischen von Wachs und Ruß erfolgte bei 140 °C in einem Doppelschneckenkneteter der Firma Rheomix. Das Hochleitfähigkeitsruß XE2 zeigte bei anschließenden Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen zwar eine hohe Leitfähigkeit von $2,6 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für das Wachs LE112, allerdings auch eine massive Zunahme der Viskosität, was auf starkes Entmischen hindeutet. Eine Anwendung in einem Mikrokanal ist damit nicht möglich. Beim Typ L6 hingegen ist die Leitfähigkeit deutlich geringer und erreicht maximal $0,2 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Die Viskosität hingegen liegt bei 5750 Pa s. Das bedeutet, dass für verschiedene Kanalgeometrien ein Kompromiss aus niedriger Viskosität für ein gutes Entmischungsverhalten und einer möglichst hohen Leitfähigkeit ausgewählt werden muss, um so den Messaufwand gering zu halten.

Die verschiedenen heterogenen Gemische wurden anschließend am IMN Macro-Nano für entsprechende Kriechversuche in den Demonstratorstrukturen verwendet. Diese Versuche zeigten den erwarteten Effekt und damit einen Widerstand von mehreren hundert kΩ beim Erreichen der Elektroden. Allerdings zeigten die Versuche mit heterogenen Wachsgemischen auch einige Schwächen. Wie in Abbildung 8.5 zu sehen, können die beigemischten Partikel bei zu schnellem Erhitzen zum Verklumpen neigen und wie eine Art Sieb den Kanal verstopfen. Das Wachs kriecht so weiter den Kanal entlang und die verbleibenden Partikel werden durch die Ansammlung im Kanal herausgefiltert. Bei zu schnellem Abkühlen kann es zudem vorkommen, dass sich das Wachsgemisch zusammenzieht und der elektrische Kontakt zu den Elektroden abreißt. Ein Ersetzen der Rußpartikel durch Carbon Nano Tubes (CNT) zeigte zwar eine Verbesserung des Verhaltens, jedoch keine 100 %ige Sicherheit. Langfristig und mit Blick auf eine Integration vom Sensorelement in den RFID Tag kann dieses Problem durch den Einsatz von Elektrolytpolymeren gelöst werden. Elektrolytpolymere zeichnen sich durch ionische Leitung aus, sind im festen Zustand gelförmig und besitzen ebenso einen relativ kleinen Schmelzbereich. Durch eine Einbindung der Sensorstruktur in den Schwingkreis des RFID-Tags kann mit der eingekoppelten Wechselspannung die Änderung der dielektrischen Eigenschaften zwischen Grund- und Deckelektrode ermittelt werden. Diese Messung ist zudem temperaturstabil und wesentlich genauer.

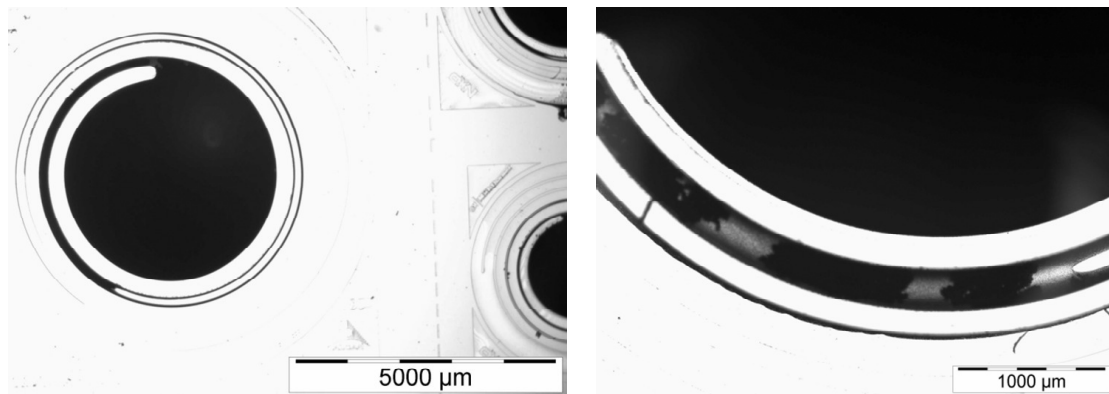


Abbildung 8.5: Versuche mit heterogenen Gemischen aus einem Wachs mit definiertem Schmelzpunkt und Beimischungen leitender Partikel

8.3 Umsetzung der Schnittstelle mit RFID-Transponder und Untersuchungen zur Packstoffintegration

Für den Demonstrator inklusive RFID-Transponder wurde im Rahmen des Projektes eine Platine aufgebaut, welche den in Punkt 8.1 beschriebenen AD-Konverter sowie den Mikrocontroller beinhaltet. Im Detail werden dabei die Signale aus dem Sensormodul an einen Multiplexer gesendet, der, ähnlich einem Schieberegister, die Eingangswerte des Sensormoduls in ein 4 Bit Ausgangssignal umwandelt. Für das konkrete Beispiel wurden für einen generellen Funktionsnachweis die durchgehende Deckelelektrode gegen die im Kanal erste Elektrode gemessen. Die übrigen drei Messwerte liefern die Bodenelektroden gegeneinander, also Elektrode 1 gegen 2, 2 gegen 3 und 3 gegen 4. Damit wurden zwei der beschriebenen Messkonzepte exemplarisch umgesetzt und auf ihre Funktion geprüft. Über eine Messbrücke wird anschließend ein Abgleich durchgeführt, ob die jeweiligen Messwerte zwischen den Elektroden einen Wert von 500 k Ω unterschreiten. Ist dies der Fall, übermittelt der Controller ein entsprechendes Signal, welches dann von der zugehörigen Software im Reader als Farbwechsel umgesetzt wird. Die für die Anwendung erstellte Software mit den Feldern für die Messungen zwischen den Bodenelektroden ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Im dargestellten Fall sind die Elektroden 0 und 1 durch das Fluid kontaktiert und der Kriechvorgang damit eingeleitet. Mit diesem Aufbau war es möglich die generelle Funktion eines Temperatur-Zeit-Integrators darzustellen, wie er für den Einsatz bei Sterilisationsprozessen verwendet werden kann. Wird eine festgelegte Grenztemperatur überschritten, beginnt ein heterogenes Gemisch aus Wachs und leitenden Beimischungen in einem Reservoir zu schmelzen und in den Kanal zu kriechen. Wird die Zieltemperatur unterschritten, gerät der Kriechvorgang ins Stocken und die letzte Elektrode wird nicht kurzgeschlossen.

Für die Übertragbarkeit in eine Massenfertigung wurden von den Projektpartnern textitALCAN Packaging Singen und NXP Semiconductors Germany diverse Tests und Studien zu verschiedenen

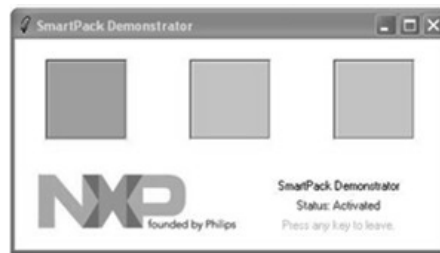


Abbildung 8.6: Benutzeroberfläche der Auswertesoftware der Firma NXP Semiconductors

Materialien und deren Kombinierbarkeit durchgeführt. Insbesondere verschiedene Antennenformen, deren Herstellung und AVT wurden dabei untersucht. Wie in [Men08] erläutert, wurden Verpackungsdemonstratoren hergestellt, welche bereits RFID-Komponenten enthielten und mit einem Reader kommunizieren können. Im Bericht werden detailliert eine Blisterverpackung mit Schlitzantenne und eine Wurstverpackung mit in den Deckel eingemoldeter Elektronik vorgestellt, sowie Milchpulverdosen mit Aluminiummembran als Deckel. Die Konzepte zur Einbindung von Sensorik in den Packstoff bildet das Material *Flexalcon*[®].

Bei diesem Material handelt es sich um einen Schichtaufbau aus Aluminium und Polymer, wobei das Aluminium von den Polymerschichten eingeschlossen wird. Die Polymerschichten dienen dabei zum Versiegeln der Verpackung, während das Aluminium im Kern eine Art Diffusionsbarriere darstellt und den Inhalt der Packung haltbar macht. Die Deckelfolie und das zugehörige Unterteil werden dazu miteinander verschweißt. Durch eine Öffnung wird die Packung mit einem verderblichen Produkt befüllt und dann verschlossen. Durch einen anschließenden Sterilisationsschritt kann der Inhalt bis zu zwei Jahre haltbar gemacht werden. Ähnlich wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, kann im Bereich eines überstehenden Deckels eine Schlitzantenne untergebracht werden. Auf dieser können anschließend in einer Aussparung RFID-Chip und Sensor angebracht werden. Für eine vollständige Integration des Sensors im Packstoff selbst kann die Kanalstruktur direkt in das Polymer von Deckel oder Unterteil zeitgleich mit der Herstellung der Schlitzantenne durchgeführt werden. Denkbar wäre hier die Aluminiumschicht nahe der Antenne durch Laserschneiden noch während des Laminierprozesses in die entsprechende Form zu bringen. Danach wird das Material mit dem vorgesehenen Polymer beschichtet und weiter verarbeitet. Im späteren Strukturierungsprozess der Antenne kann dann die Polymerschicht oberhalb der Leiterbahn in Kanalform freigestellt werden.

Eine weitere Option wäre hier ein Prägeschritt des fertigen Deckels. Dabei wird der Kanal durch ein Heißprägewerkzeug in die oberste Schicht geprägt und die Leiterbahnen nachträglich als Label aufgeklebt. Die Polymerschicht auf der Oberfläche erlaubt gleichzeitig einen Abformschritt zur Übertragung der Kanalstrukturen in die Verpackung selbst. Für die Versuche wurde mit dem Maskensatz des Demonstrators ein Negativ auf einem Siliziumwafer erzeugt und dieses als Stempel für den Prägeprozess eingesetzt. Dabei wurde eine klassische Heißprägeanlage verwendet. Die Ergebnisse der Abformung sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Der Vorteil der Nutzung des Packstoffes als Träger für den Sensor ist der zusätzliche Platz, welcher sich auf

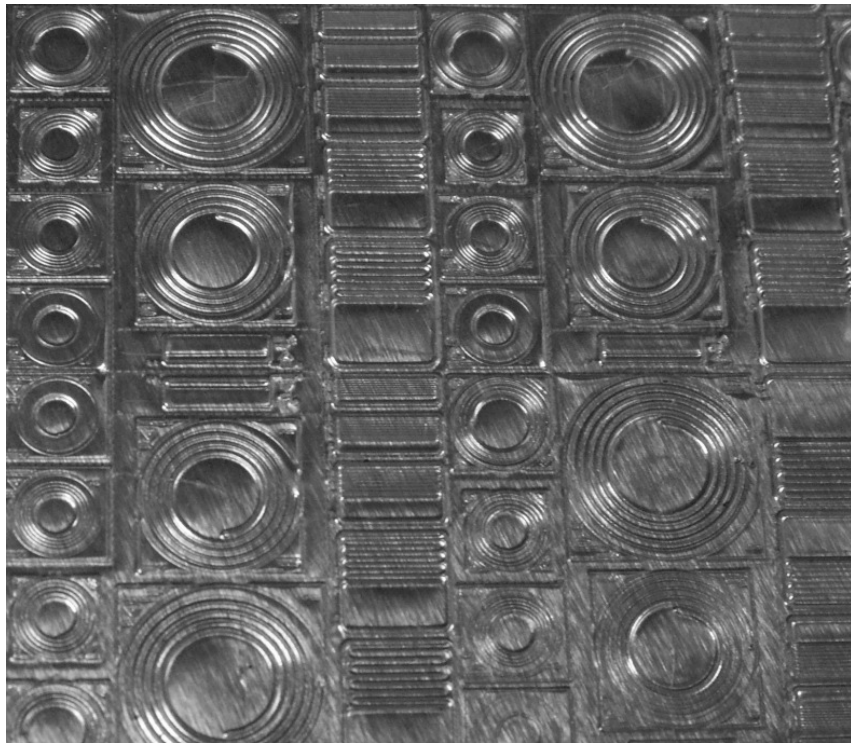


Abbildung 8.7: Ergebnis der Prägeversuche mit *Flexalcon*[®] und Siliziumstempel

der Oberfläche von Verpackungen ergibt. Hierbei wäre beim Einsatz kostengünstiger und kontrastreicher Fluide sogar die Kombination mit optischer Auswertung und aufgedruckter Skala denkbar, sodass der Endkunde beim Kauf kein Lesegerät mehr benötigt.

9 Auswertung des Modells zur Temperatur-Zeit-Integration

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Abhängigkeit der eingeschränkten *Navier-Stokes-Gleichung* 9.1 für rechteckige Kanäle dargestellt.

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dx} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{d^2u}{dy^2} + \frac{d^2u}{dz^2} \right) \quad (9.1)$$

In Kapitel 7 wurden die rein formellen Abhängigkeiten der stofflichen und geometrischen Größen dargestellt. Dabei zeigt sich der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Kriechlänge eines Fluids in einem rechtwinkligen Kanal zu einem fixen Zeitpunkt. Vergleicht man nun diese Werte miteinander, lassen sich die entscheidenden theoretischen Stellgrößen für den Kriechvorgang identifizieren. Die Geometrie des Kanals hat dabei, wie in Abbildung 7.5 zu sehen, einen entscheidenden Einfluss. Im Gegensatz zum klassischen Ansatz, bei dem der Querschnitt der Meniskenfläche als Rechteck oder Kreisfläche betrachtet wird, gibt es beim hier vorgestellten Ansatz eine Art lokales Maximum. Dieser Bereich kennzeichnet ein Aspektverhältnis bei dem die Reibung im Kanal-Inneren klein gegenüber dem Druckgradienten aus Kapillarkraft und Meniskusfläche ist. Das Aspektverhältnis geht linear im Zähler und quadratisch im Nenner des Druckgradienten ein. Gleiches gilt für die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kriechlänge. Im vorgestellten Modell geht der Kontaktwinkel als Kosinusfunktion innerhalb der Kapillarkraft im Zähler des Kapillardruckes und quadratisch als Kosinusfunktion über die Meniskusfläche in den Nenner ein. Durch die Integration ergibt sich dabei eine komplexe trigonometrische Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kriechlänge. Dieser Zusammenhang zeigt für das Beispiel Wasser ein Maximum zwischen 30° und 40°. Eine maximale Auflösung ist also in diesem Bereich zu erwarten und damit eine Materialpaarung mit diesem Kontaktwinkel sinnvoll, sofern eine maximale Auflösung des Systems gefordert wird. Dargestellt ist der Zusammenhang in Abbildung 9.1. Der Kontaktwinkel selbst ist nach der Analyse eher als geometrische Größe für das Fließverhalten einzuordnen. Nach Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigte sich keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur. Kontaktwinkel und Kapillarkraft gehen in gleichem Maße in den Druckgradienten ein. Daher zeigen beide ein lokales Maximum, was in der kombinierten Darstellung in Abbildung 9.1 zu einer Kammstruktur im Graphen führt. Bei der Geometrie des Meniskus sei noch einmal darauf hingewiesen, dass hier mit einer zusammengesetzten paraboloiden Fläche für den Meniskus gerechnet wird. Bei besonders kleinen Kontaktwinkeln oder offenen Kanälen, kann diese Form

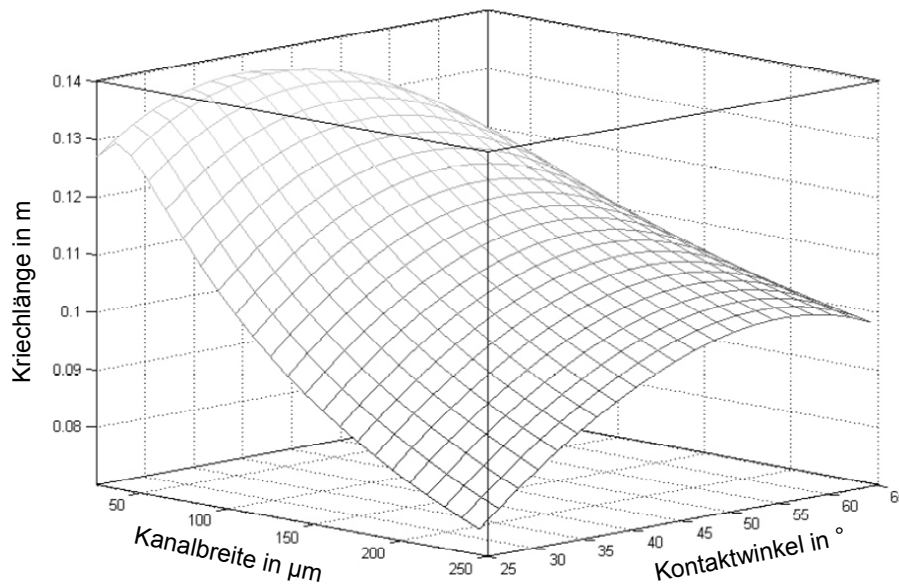


Abbildung 9.1: Abhängigkeit der Kriechlänge von Kanalbreite und Viskosität bei einem Kontaktwinkel und für das Beispiel von Wasser bei 25 °C

stark verzerrt werden und das Modell wäre damit nicht mehr genau. Eine Sonderrolle stellen die stofflichen Parameter dar. Diese beeinflussen die Kriechlänge direkt, werden aber wiederum verschieden in Betrag über die Temperatur verändert. Ein Parameter, der durch seine Änderung die Kriechlänge am stärksten beeinflusst, ist damit ein geeigneter Ansatz für die Maximierung der Auflösung des Sensorprinzipes. Gleichzeitig sollte der Wert dieser Größe aber auch bei einer Temperaturveränderung stark variieren. Neben der Auflösung des Sensorprinzipes geben die Betrachtungen aus Abschnitt 7 auch Hinweise zur Fluidauswahl bei bestimmten Aufgaben. Betrachtet man als erstes die Dichte ρ eines Systems, dann wird deutlich, dass der Term auf beiden Seiten der Gleichung im Nenner steht. Durch mehrfaches Integrieren von Gleichung 9.1 scheint der formelle Einfluss der Dichte in einem Bereich, in dem sich Fluide meist bewegen, komplett zu verschwinden. Eine Änderung der Dichte als Parameter allein hat also keinen Einfluss auf die Kriechlänge. Real ändern sich mit Variation der Dichte allerdings auch die übrigen Parameter. Die Information aus dieser Betrachtung lautet damit, dass die Dichte als Auswahlgröße für ein geeignetes Fluid nicht zielführend ist.

Die Oberflächenspannung beeinflusst direkt die Kapillarkraft im Nenner des Kapillardrucks. Mit steigender Oberflächenspannung steigt damit auch die mögliche Kriechlänge im Kanal. Die Viskosität zeigt bei der analytischen Betrachtung den größten Einfluss auf die Kriechlänge. Schon bei kleinen Änderungen der Werte ist die Veränderung des Betrags der Kriechlänge enorm. Gleichzeitig zeigt sich jedoch, dass es hier einen Bereich des steilsten negativen Anstieges gibt und einen Bereich, in dem sich die Kurve an einen Grenzwert annähert.

Die theoretischen Betrachtungen am analytischen Modell zeigen den generellen Einfluss der einzelnen stofflichen Größen. Für die Anwendung bei einem Temperatur-Zeit-Integrator ist

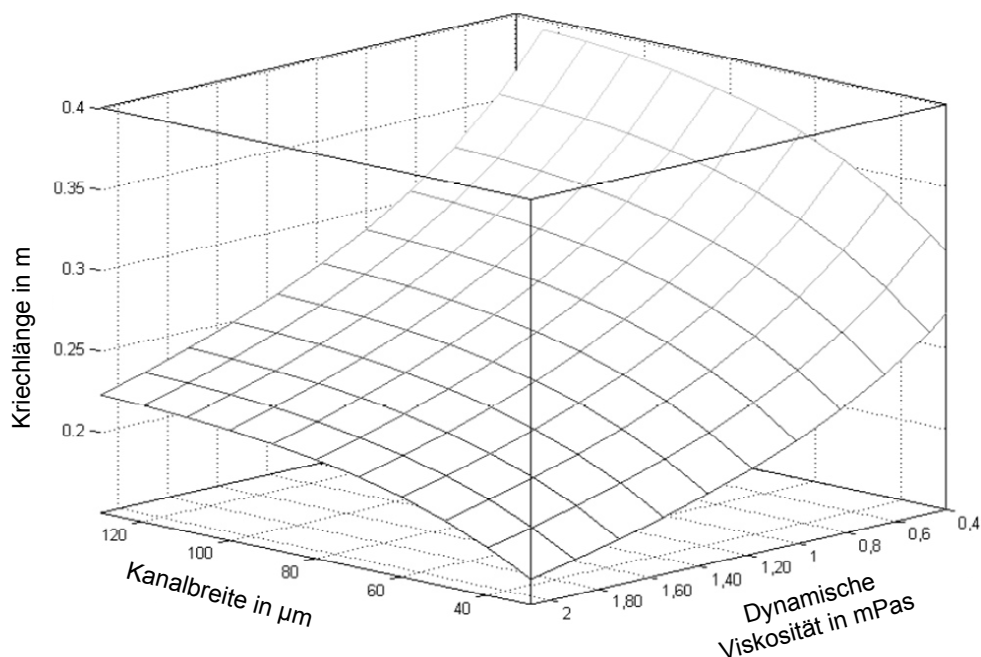


Abbildung 9.2: Abhängigkeit der Kriechlänge von Kanalbreite und Viskosität bei einem Kontaktwinkel von 30° und für das Beispiel von Wasser bei 25°C

jedoch die direkte Abhängigkeit der Kriechlänge von der Temperatur relevant. Dabei gilt, je stärker die betragsmäßige Abhängigkeit, umso höher die Auflösung des so aufgebauten Sensorelementes. Hierfür werden die Ergebnisse aus Kapitel 6 betrachtet. Um eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit eines Systems zu treffen, werden die einzelnen stofflichen Größen analysiert. Diese Analyse in Kapitel 6 hat gezeigt, dass insbesondere die Viskosität im Vergleich zu den übrigen Parametern innerhalb eines festen Temperaturbereiches die stärkste Änderung zeigt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Der Verlauf von Temperatur über die Zeit spielt in vielen Bereichen unseres Lebens eine Rolle. Fast alle chemischen und biologischen Prozesse können in ihrem Verlauf über die Größe der Temperatur aktiviert, gestoppt oder allgemein gesteuert werden. Angefangen bei Sterilisationsprozessen von Lebensmitteln oder medizintechnischen Produkten über die Überwachung von Kühlketten bis hin zum Sicherstellen, dass ein Lot auf einer Platine aufschmilzt und einen Kontakt schließt. Alle diese Prozesse verbindet die Notwendigkeit eine Temperatur über einen festgelegten Zeitraum zu halten. Je nach Anwendung ist es dabei aber nicht notwendig den genauen Verlauf zu kennen als vielmehr das Wissen, ob ein Wert für die Temperatur über- oder unterschritten wurde. So werden bei Sterilisationsprozessen von medizinischen Geräten und Konserven hohe Temperaturen benötigt um, biologische Kontaminationen zu beseitigen ohne das Produkt zu schädigen, während bei der Überwachung von Kühlketten die Einhaltung einer niedrigen Temperatur über einen längeren Zeitraum von Bedeutung ist. Hierbei kann der Temperaturverlauf auf einen Betrag des Integrals von Temperatur über der Zeit zurückgeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein Sensorkonzept zur Ermittlung eines Temperatur-Zeit-Integrals entwickelt worden. Dabei wurden die Bedürfnisse potentieller Hersteller, der Verbraucher sowie die technologische Umsetzbarkeit eines möglichen Konzeptes untersucht. Als Ergebnis dieser Zusammenstellung entsteht die Forderung nach einem potentiellen Produkt, welches kostengünstig umzusetzen ist, vielseitig anwendbar und einen Gedächtniseffekt aufweist. Aus den Forderungen der unterschiedlichen Bereiche entsteht ein möglicher Lösungsraum, bei dem ein passives Konzept basierend auf einem physikalischen Prinzip hervorgeht, dass mit einem Minimum an Elektronik die Aufgabe erfüllt. Neben der temperaturabhängigen Diffusion von Flüssigkeiten durch eine Polymermembran oder der temperaturgesteuerten Quervernetzung eines Epoxidharzes wurde ein Prinzip auf Basis von Effekten aus dem Bereich der Mikrofluidik entwickelt. Benetzbarkeit vorausgesetzt, kriecht ein Fluid aufgrund der Kapillarität in einen hinreichend schmalen Kanal und befüllt damit einen Speicher in Form der Kriechlänge innerhalb des Kanals. Je länger dieser Vorgang andauert, umso länger ist der zurückgelegte Weg. Gleichzeitig ist dieser Vorgang auch stark temperaturabhängig und kann direkt durch Beeinflussung der Temperatur gesteuert werden. Der entscheidende Vorteil dieses Ansatzes ist die Einstellbarkeit der Kriechgeschwindigkeit über die Geometrie des Systems. Durch die Variation des Kanalquerschnitts und den Kontaktwinkel kann so die Fließgeschwindigkeit und damit der Arbeitsbereich des Systems nahezu beliebig eingestellt werden, was bei den anderen beiden Optionen nur bedingt möglich ist. Aufbauend auf den Vorarbeiten zu kreisförmigen Querschnitten wurde die Lösung einer an-

gepassten Form der *Navier-Stokes-Gleichung* für rechteckige Kanalquerschnitte hergeleitet und darüber eine mittlere Kriechgeschwindigkeit des Meniskus der Flüssigkeit ermittelt. Rechteckige Kanalformen sind besonders bei planaren Prozessen der Mikrotechnik oder durch Prägeschritte deutlich leichter herzustellen als kreisförmige. Mit diesem vollständig analytischen Modell wurden die einzelnen geometrischen und stofflichen Einflüsse auf die Kriechlänge ermittelt und bewertet. Zur Validierung des Konzeptes wurden stoffliche Größen von Wasser und der Versuchsflüssigkeit Motoröl recherchiert und in Versuchen ermittelt. Dabei wurde auch die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Parameter und deren Einfluss auf das analytische Modell untersucht. Darüber hinaus wurden in einem Siliziumsubstrat rechteckige, einseitig geöffnete Mikrokanäle erzeugt und mit der Testflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen befüllt und die zugehörigen Kriechlängen bestimmt. Der Versuch zeigt dabei deutlich, dass bei zunehmender Temperatur und breiter werdenden Kanälen die Kriechlänge zunimmt. Damit wurde die Funktionsfähigkeit des vorgestellten Prinzips unter Beweis gestellt. Das Ergebnis der analytischen Betrachtung und der durchgeführten Versuche war die Identifikation von Viskosität, Aspektverhältnis des Kanals und des Kontaktwinkels als maßgebliche Faktoren für den Kriechvorgang. Über den in der Arbeit vorgestellten Lösungsraum kann so das für eine bestimmte Anwendung benötigte Verhältnis aus Platzbedarf und Auflösung des Systems bestimmt werden. Weiterhin ist es möglich so eine Vorauswahl aus infrage kommenden Flüssigkeiten zu treffen.

Neben der Modellierung des Kriechvorganges und der experimentellen Untersuchung der Eigenschaften von Flüssigkeiten sowie deren Bedeutung für das Fließverhalten in Kapillaren wurde im Rahmen des Projektes *SmartPack* mit einem Polymer ein Demonstrator aufgebaut und über eine von den Projektpartnern entwickelte Schnittstelle an einen RFID-Transponder angeschlossen. Mit diesem Aufbau war es möglich mittels einer dafür von den Projektpartnern entwickelten Software anhand von drei verschiedenen Positionen im Kanal die aktuelle Kriechlänge eines mit leitenden Partikeln versetzten Wachses zu bestimmen. Ein nach dem Aufbau hergestellter Sensor würde damit die Möglichkeit bieten beispielsweise Sterilisationsprozesse zu überwachen. Wird die minimal notwendige Temperatur erreicht, beginnt das Wachs zu schmelzen und den Kanal zu befüllen. Ist eine entsprechende Elektrode im Kanal erreicht, ist der Sterilisationsvorgang abgeschlossen. Der Demonstrator und die bis dato erreichten Ergebnisse wurden im Rahmen der Abschlussveranstaltung des Projektes vorgestellt.

Mit dem vorgestellten Modell ist es möglich einen breiten Bereich an Anwendungen abzudecken. Die Grenzen werden hier durch Bauraum und zur Verfügung stehende Flüssigkeiten gesetzt. Durch die Umsetzung in einen polymeren Werkstoff und die Prägeversuche konnte gezeigt werden, dass ein Aufbau direkt in den Packstoff eines Produktes machbar ist. Vorstellbar ist hier ein formgebendes Verfahren durch Prägen, Stanzen oder Laserschneiden in den Kunststoff der Packung schon während des Herstellungsprozesses. So kann über ein mitgeführtes Werkzeug bei dem vorgestellten *Roll-to-Roll-Prozess* der Kanal sowie das zugehörige Reservoir abgeformt werden. Die Elektrodenstrukturen können hierbei über gezieltes Freilegen einer Aluminiumschicht oder mittels druckbarer Leiterbahnen aufgebracht werden. Vorstellbar ist

dabei eine gedruckte Elektrodenstruktur auf einer Folie, die abschließend auf ein Gegenstück verklebt wird, welches den strukturierten Kanal enthält. Im Idealfall kann dann eine Flüssigkeit des Füllgutes als Kriechmedium dienen. Das Konzept erlaubt es damit, bei genügend großem Bauraum auch auf klassische Werkzeuge außerhalb der Mikrosystemtechnik zurückzugreifen. Dieser Fakt spielt insbesondere bei der Reduzierung der Herstellungskosten des Sensors eine entscheidende Rolle. Auf diese Weise können intelligente Packstoffe hergestellt werden, welche sicherheitstechnische und logistische Vorteile von RFID-Anwendungen mit sich bringen. Mit einer Sensorstruktur direkt in einer Einzelverpackung kann über einen geeigneten RFID-Reader beispielsweise auf einer verpackten Palette die Anzahl fehlerhaft sterilisierter oder falsch gelagerter Produkte bestimmt und entsprechend reklamiert werden.

Darüber hinaus bietet die genaue Überwachung der Lagerbedingungen in jedem Produkt eine erhöhte Sicherheit für den Kunden. Hier ist es vorstellbar, dass sogar die Sicherheitsfaktoren der klassischen Verfallsdaten korrigiert werden, denen heutzutage meist worst-case-Szenarien zugrunde liegen. Ein wünschenswertes Ziel ist dabei, die mittlerweile extrem große Menge an noch verwertbaren Lebensmitteln, welche entsorgt werden muss, zu reduzieren.

Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol/Abk.	Benennung
δ	Dirac-Delta-Funktion
ϵ	prozentuale Abweichung
γ	Volumenausdehnungskoeffizient
λ	mittlere freie Weglänge
μ	dynamische Viskosität
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
τ	Scherspannung
θ	Kontaktwinkel
\vec{k}	Volumenkraftdichte
\vec{v}	Strömungsgeschwindigkeitsvektor
A	Fläche
a	eötvössche Konstante
b	Kanalhöhe
C	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
E	Energie
F	Kraft
G	Gibbs-Energie
g	Erdbeschleunigung
H	Heavysidefunktion
h	Steighöhe
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_n	Knudsenzahl
L	Kriechlänge
l	Länge
m	Masse
p	Druck

R	äußerer Radius
r	Radius
s	Weg
T	absolute Temperatur
t	Zeit
U	Umfang
u	Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung
$v^{\frac{2}{3}}$	molares Volumen
w	Kanalbreite
AVT	Aufbau- und Verbindungstechnik
RFID	Radio Frequency Identification
TTI	Time Temperature Integrator

Anhang A – Messungen

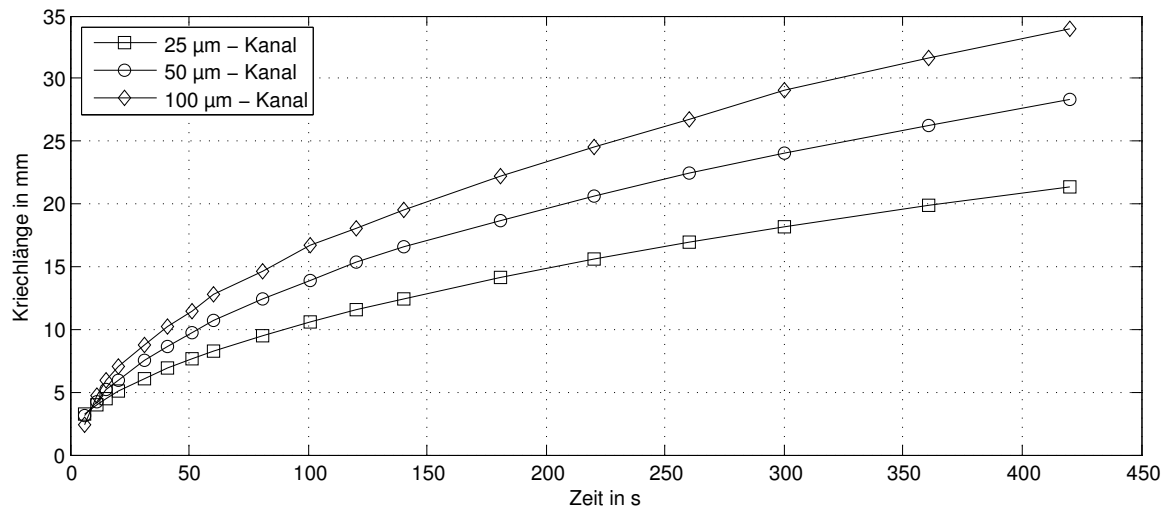


Abbildung A.1: Kriechlänge bei 15 °C für Kanäle mit 25 µm, 50 µm und 100 µm Breite

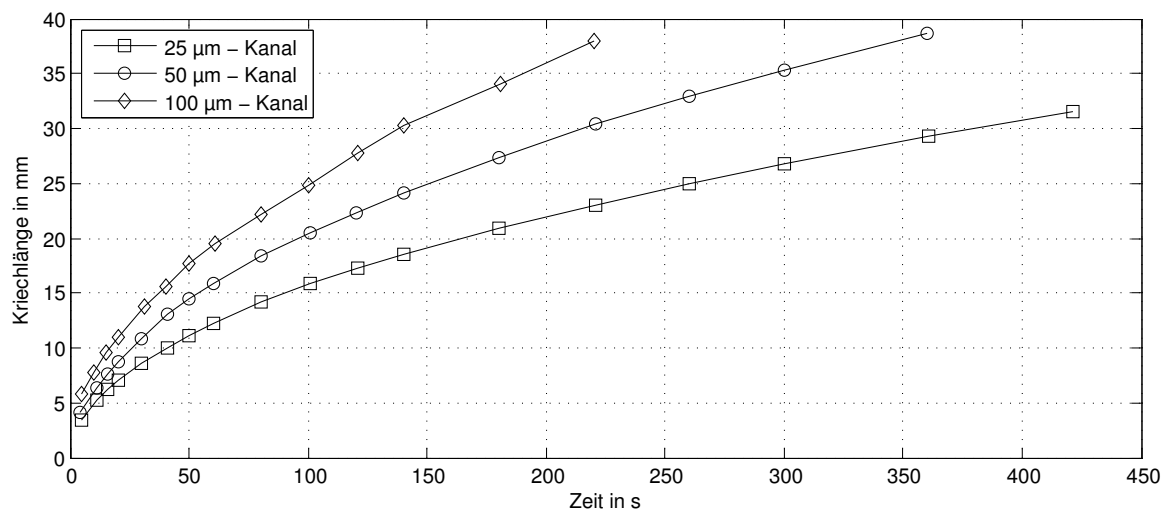


Abbildung A.2: Kriechlänge bei 25 °C für Kanäle mit 25 µm, 50 µm und 100 µm Breite

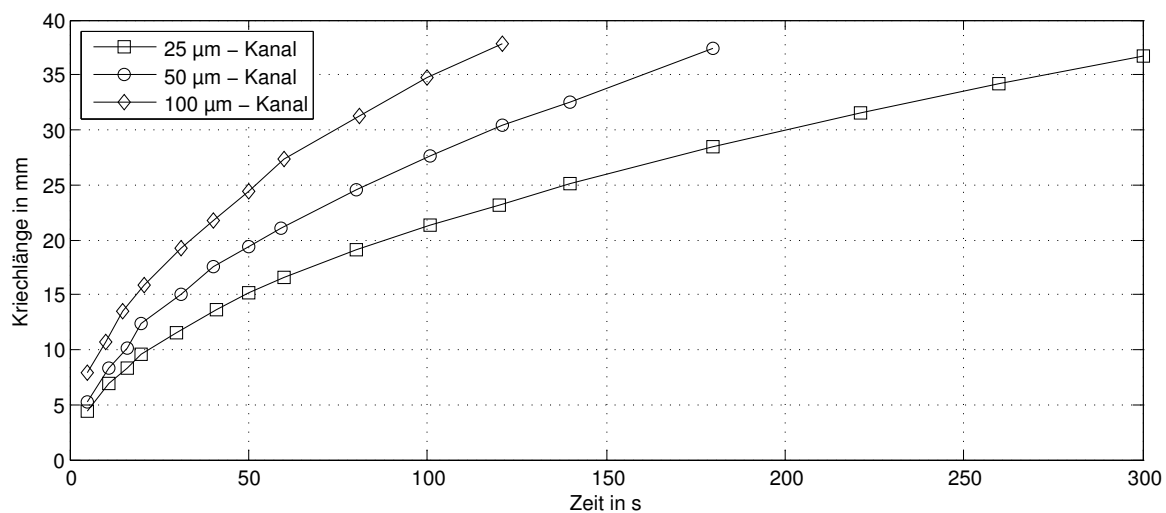


Abbildung A.3: Kriechlänge bei 35 °C für Kanäle mit 25 μm , 50 μm und 100 μm Breite

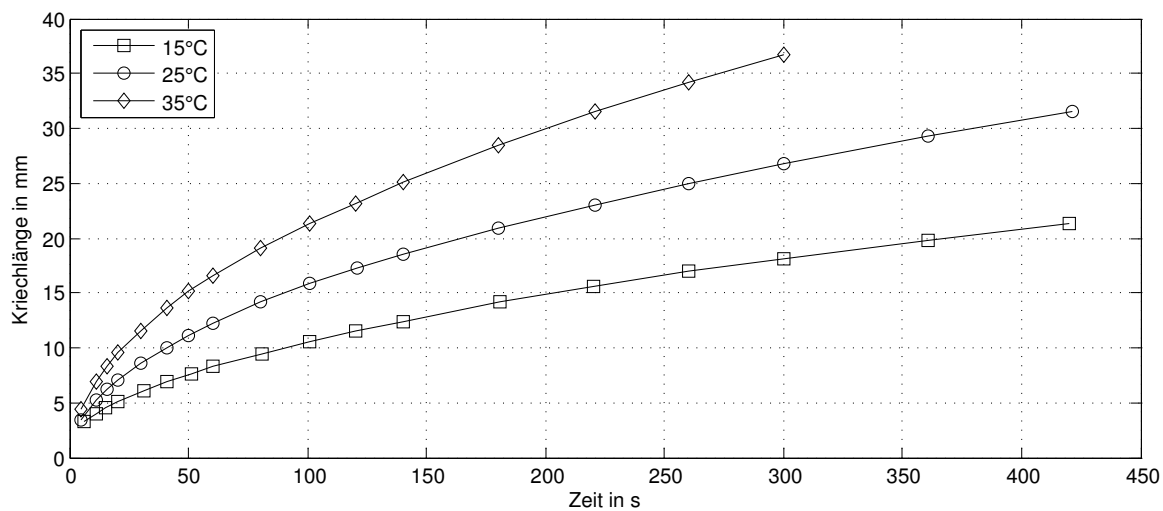


Abbildung A.4: Kriechlänge in einem Kanal mit 25 μm Breite bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

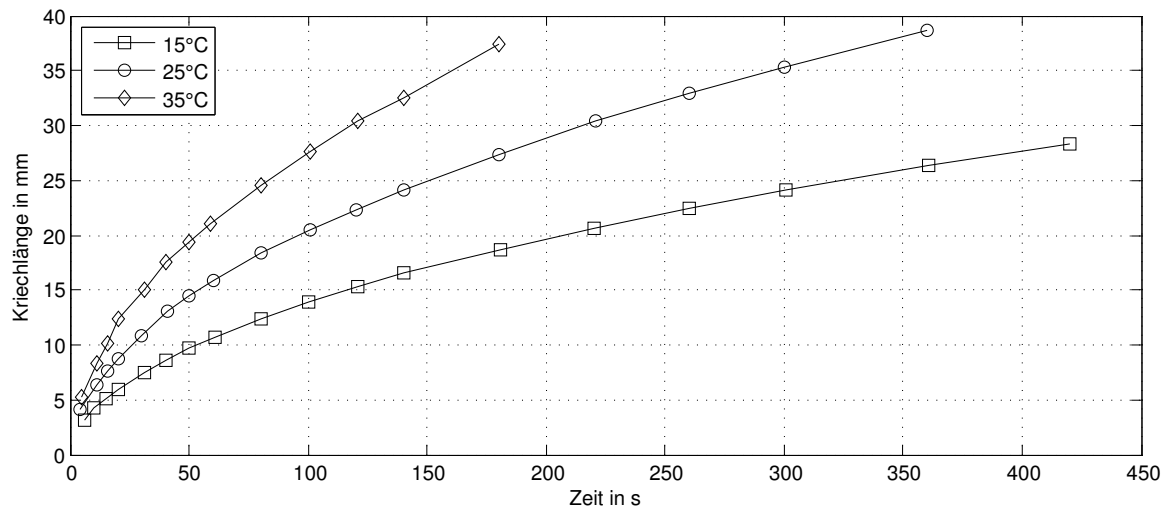


Abbildung A.5: Kriechlänge in einem Kanal mit 50 μm Breite bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

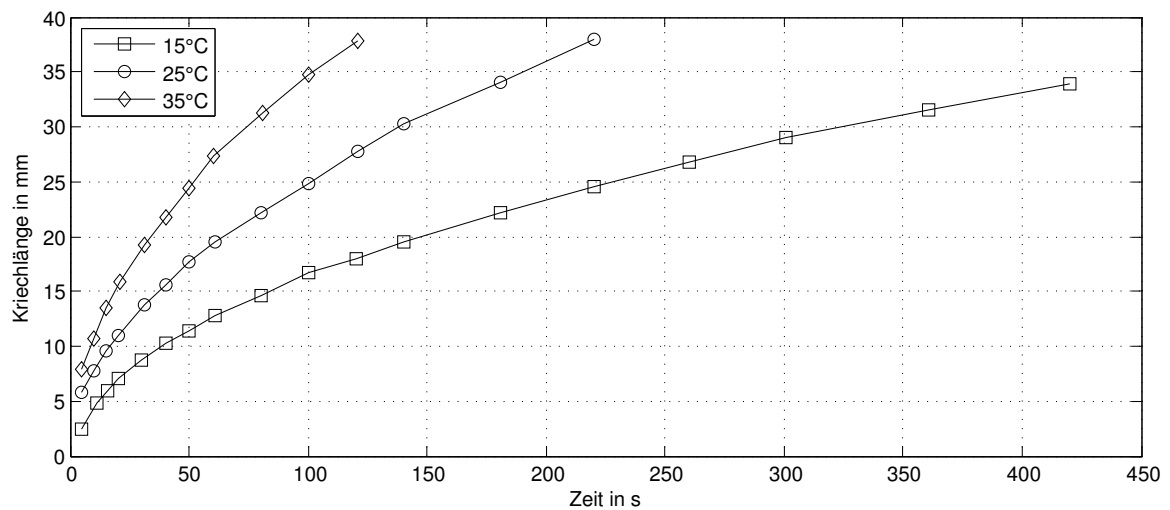


Abbildung A.6: Kriechlänge in einem Kanal mit 100 μm Breite bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

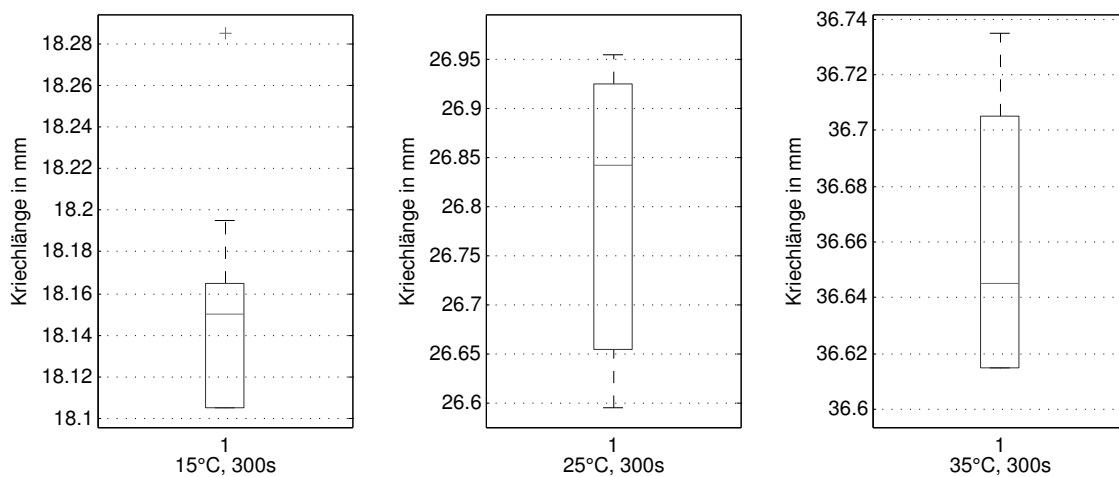


Abbildung A.7: Streuung der Einzelmessungen in einem 25 µm breiten Kanal zu einer bestimmten Zeit bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

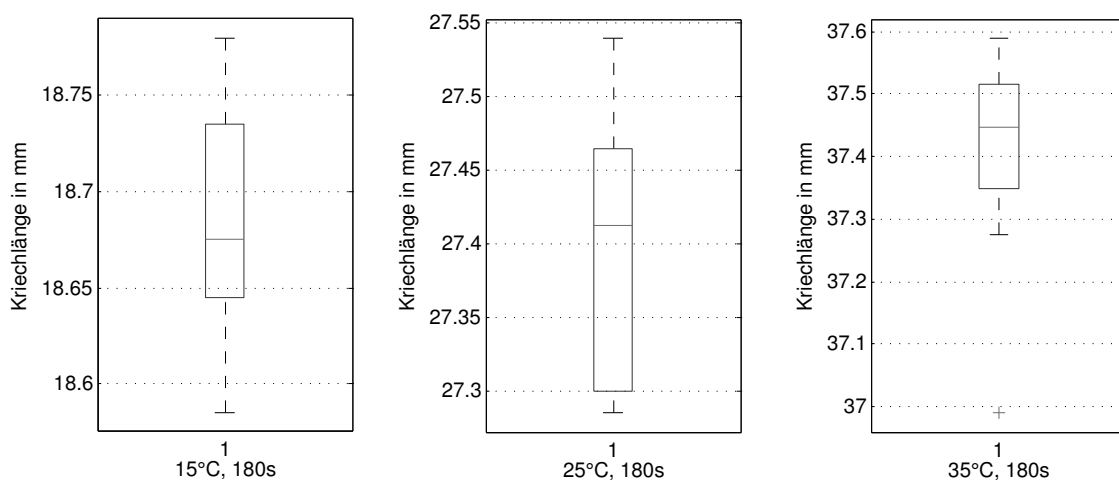


Abbildung A.8: Streuung der Einzelmessungen in einem 50 µm breiten Kanal zu einer bestimmten Zeit bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

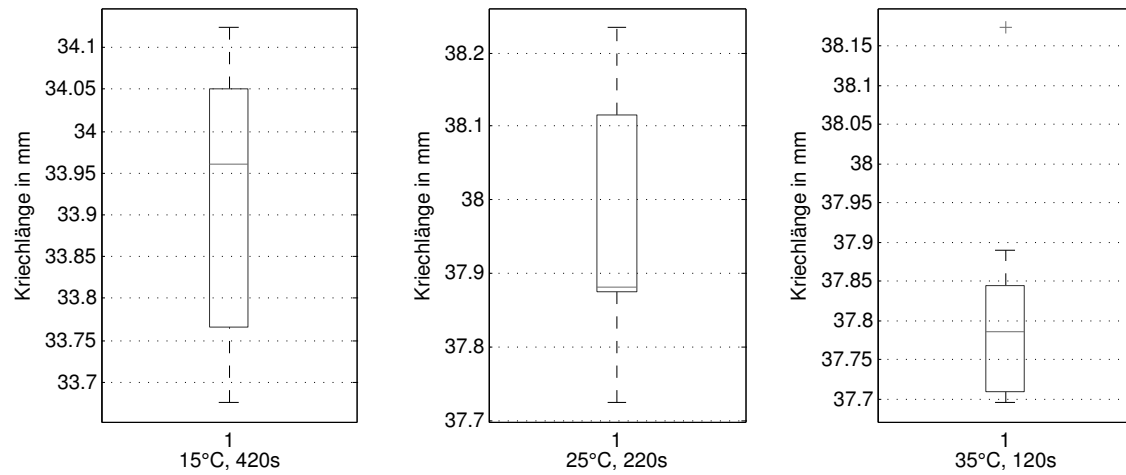


Abbildung A.9: Streuung der Einzelmessungen in einem 100 µm breiten Kanal zu einer bestimmten Zeit bei den Temperaturen 15 °C, 25 °C und 35 °C

Literaturverzeichnis

- [3M.11] 3M™ MonitorMark™ Time Temperature Indicators. http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/Microbiology_Europe/FoodSafety/product-information/product-catalog/?PC_7_RJH9U523002E9027R2GR6322A5_nid=NFNLL5PG88be4W6C0B4X1Rgl. Version: 2011
- [Ahv03] AHVENAINEN, Raija: *Novel food packaging techniques*. Boca Raton and Cambridge and England : CRC Press and Woodhead Pub. Ltd., 2003 <http://www.worldcat.org/oclc/62734454>. – ISBN 0849317894
- [AMSC01] ALDERMAN, B. E. ; MANN C. M. ; STEENSON, D. P. ; CHAMBERLAIN, J. M.: Microfabrication of channels using an embedded mask in negative resist. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 11 (2001), Nr. 6, S. 703–705
- [Ans08] ANSTEY, Chris: CRYOLOG White Paper. (2008). <http://www.anstey-ltd.com/docs/CRYOLOG%20White%20Paper%20FINAL%20080808.pdf>
- [BHB⁺05] BOUAIDAT, Salim ; HANSEN, Ole ; BRUUS, Henrik ; BERENDSEN, Christian ; BAUMADSEN, Niels K. ; THOMSEN, Peter ; WOLFF, Anders ; JONSMANN, Jacques: Surface-directed capillary system; theory, experiments and applications. In: *LAB ON A CHIP* 5 (2005), Nr. 8, 827. <http://dx.doi.org/10.1039/b502207j>. – DOI 10.1039/b502207j. – ISSN 1473–0197
- [Bru04] BRUDER, Toralf: *Diffusion von Dotanten in Silizium*, Fachhochschule Lausitz, Diss., 2004
- [Bru08] BRUUS, Henrik: *Theoretical microfluidics*. Oxford [u.a.] : Oxford Univ. Press, 2008 (Condensed matter physics). <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/539629308.PDF>. – ISBN 978–0–19–923508–7
- [BS08] BRONSTEIN, Ilja N. ; SEMENDJAJEW, Konstantin A.: *Taschenbuch der Mathematik*. 7. Frankfurt am Main : Deutsch, 2008. – ISBN 978–3–8171–2017–8
- [BVL11] BVL: *BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*. http://www.bvl.bund.de/DE/Home/homepage_node.html. Version: 2011
- [BZNA02] BORGQUIST, Per ; ZACKRISSON, Gunnar ; NILSSON, Bernt ; AXELSSON, Anders: Simulation and parametric study of a film-coated controlled-release pharmaceutical. In: *Journal of Controlled Release* 80 (2002), 229–245. <http://www.sciencedirect.com>

com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6T3D-458WWM8-1-17&_cdi=4944&_user=10177511&_pii=S0168365902000330&_origin=mlkt&_zone=rslt_list_item&_coverDate=04%2F23%2F2002&_sk=999199998&wchp=dGLzVzb-zSkWB&md5=5908225250a427f0265e40460a279b52&ie=/sdarticle.pdf

- [CMS91] COUGHLIN, Christopher S. ; MAURITZ, Kenneth A. ; STOREY, Robson F.: A General Free Volume Based Theory for the Diffusion of Large Molecules in Amorphous Polymers above T_g : 5. Application Dialk Adipate Plasticizers in Poly(vinyl chloride). In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 2113–2116
- [Cra75] CRANK, John: *The mathematics of diffusion*. 2. ed., reprinted. Oxford : Oxford Univ. Press, 1975 (Oxford science publications). – ISBN 0–19–853411–6
- [Cra81] CRANK, J.: *Diffusion in polymers*. [Fourth printing]. London [etc.] : Academic Press, 1981. – ISBN 0–12–197050–7
- [CT59] COHEN, Morrel H. ; TURNBULL, David: Molecular Transport in Liquids and Glasses. In: *The Journal of Chemical Physics* 31 (1959), Nr. 5, S. 1164. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1730566>. – DOI 10.1063/1.1730566. – ISSN 00219606
- [DCJ⁺96] DREW, D. W. ; CLOUGH, A. S. ; JENNESON, P. M. ; SHEARMUR, T. E. ; GRINTEN, M. G. d. ; RIGGS, P.: Water Diffusion at Short Times in Hydrophilic Polymer Studied by an Ion Beam Analysis Technique. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 119 (1996), Nr. 3, S. 429–432
- [DIN12] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Paints and varnishes - Determination of flow time by use of flow cups (ISO 2431:2011); German version EN ISO 2431:2011*. <http://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-2431/145268664>. Version: 2012
- [Dud85] DUDA, J. L.: Molecular Diffusion in Polymeric Systems. In: *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985), Nr. 11, 1681–1690. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1985/pdf/5711x1681.pdf>
- [Dur96] DURAND, M. P.: The time temperature indicators (TTI): A tool of control of the freshness of the freezer foods. In: *BULLETIN DE L ACADEMIE NATIONALE DE MEDECINE* 180 (1996), Nr. 8, S. 1995–2004. – ISSN 0001–4079
- [EA10] ELLOUZE, M. ; AUGUSTIN, J-C: Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products. In: *International Journal of Food Microbiology* 138 (2010), Nr. 1-2, 119–129. DOI:10.1016/ijfoodmicro.2009.12.012
- [Elb99] ELBERT, Armin: *Die Permeation kleiner polarer Moleküle durch Phospholipidmodellmembranen*. Kaiserslautern, Universität Kaiserslautern, Diss., 1999. <http://kluedo.ub.uni-kl.de/Chemie/Quellen/dissertation41\pm7.pdf>

- [Ell93] ELLIS, Bryan: *Chemistry and technology of epoxy resins*. London [etc.] : Blackie, 1993. – ISBN 0751400955
- [ELS⁺95a] EICHEN, Yoav ; LEHN, Jean M. ; SCHERL, Michael ; HAARER, Dietrich ; CASALEGNO, Roger ; CORVAL, Anne ; KULDOVA, Karla ; TROMMSDORF, Hans P.: Long-lived Photoinduced Proton Transfer Processes. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995), Nr. 7, S. 713–714
- [ELS⁺95b] EICHEN, Yoav ; LEHN, Jean M. ; SCHERL, Michael ; HAARER, Dietrich ; FISCHER, Jean ; DECIAN, André ; CORVAL, Anne ; TROMMSDORF, Hans P.: Photochromism Dependent on Crystal Packing: Photoinduced and Thermal Proton-Transfer Processes in Single Crystals of 6-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,2-Bipyridine. In: *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl* 34 (1995), Nr. 22, S. 2530–2533
- [EM06] EBBERG, Alfred ; MENGES, Georg: Intelligente Verpackung: Neue Konzepte für den Einsatz von RF-Identifikationslabeln. In: *W&S das Sicherheitsmagazin* (2006), Nr. 1-2, 31–33. http://www.sicherheit.info/SI/cms.nsf/Sessions/8640282-143734/file/31_33.pdf
- [Fin08] FINKENZELLER, Klaus: *RFID-Handbuch: Grundlagen und praktische Anwendungen von Transpondern, kontaktlosen Chipkarten und NFC*. 5., aktualisierte und erw. München : Hanser, 2008 http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3099014&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm. – ISBN 978-3-446-41200-2
- [Gmb14] GMBH, Krüss: *Glossar - Krüss GmbH*. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar>. Version: 2014
- [GW66] GILLESPIE, Thomas ; WILLIAMS, Bill M.: Diffusion of Water Vapor Through a Hydrophilic Polymer Film. In: *Journal of Polymer Science: Part A-1* 4 (1966), Nr. 4, S. 933–939
- [GZGGRI09] GARCIA-ZUBIRI, Inigo X. ; GONZALEZ-GAITANO, Gustavo ; RAMON ISASI, Jose: Sorption models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-mode approach. In: *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 337 (2009), S. 11–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.071>. – DOI 10.1016/j.jcis.2009.04.071
- [Hak99] HAK, M. Gad-el: The fluid mechanics of microdevices - The Freeman Scholar Lecture. In: *JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING-TRANSACTIONS OF THE ASME* 121 (1999), Nr. 1, S. 5–33. – ISSN 0098-2202
- [Han04] HANIKA, Markus: *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*. München, Technische Universität München, Diss., 2004. <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/mw/2004/hanika.pdf>

- [Hem05] HEMPEL, Thomas: *Mathematische Methoden der Naturwissenschaften: Skript Oberflaechenintegral* 2. http://www.uni-magdeburg.de/exph/mathe_gl/oberflaechenintegral2.pdf. Version: 2005
- [HFG⁺93] HOFFMANN, V. ; FRÖHLICH, D. ; GAUGLITZ, G. ; HELLSTERN, U. ; KOHLHAGE, S. ; NAHM, W. ; NUSSBAUMER, K. ; OELKRUG, D.: Spectroscopical Examination of Photopolymerization, Structure and Permeability of Thin Polymer Films. In: *Journal of Molecular Structure* 293 (1993), 253–256. http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGS-44F6NWC-S8-1&_cdi=5262&_user=10177511&_pii=002228609380061Y&_origin=mlkt&_zone=rslt_list_item&_coverDate=03%2F31%2F1993&_sk=997069999&wchp=dGLzVzb-zSkWB&md5=dff876c728ee27f199231664373b56f6&ie=/sdarticle.pdf
- [HKG65] HARAN, E. N. ; GRINGRAS, H. ; KATZ, D.: DIELECTRIC PROPERTIES OF AN EPOXY RESIN DURING POLYMERIZATION. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), Nr. 11, 3505-&. http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/app.1965.070091101/asset/070091101_ftp.pdf?v=1&t=gujy0zpv&s=b54d22c61624abdcf873ca62fa478e66f2658ebb
- [HLMK92] HSU, W. P. ; LO, P. Y. ; MYERSON, A. S. ; KWEI, T. K.: Water Vapor Diffusion in Polymer Networks. In: *AIChE Journal* 38 (1992), Nr. 9, S. 1481–1484
- [HMS99] HERING, Ekbert ; MARTIN, Rolf ; STOHRER, Martin: *Physik für Ingenieure: Mit 102 Tabellen*. 7. Auflage. Berlin : Springer, 1999 <http://www.worldcat.org/oclc/76061711>. – ISBN 3–540–66135–2
- [Hon95] HONG, Seong-Uk: Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 7, S. 2536–2544
- [IUF06] IUFOST (Hrsg.): *Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring food quality in the cold chain*. 2006
- [JLW06] JONG, J. d. ; LAMMERTINK, R. G. H. ; WESSLING, M.: Membranes and microfluidics: a review. In: *LAB ON A CHIP* 6 (2006), Nr. 9, S. 1125–1139. – ISSN 1473–0197
- [JSL91] JOHANSSON, Lennart ; SKANTZE, Urban ; LÖFROTH, Jan-Erik: Diffusion and Interaction in Gels and Solutions: 2. Experimental Results on the Obstruction Effect. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 6019–6023
- [Jud02] JUDY, Justin R.: Characterization of frictional pressure drop for liquid flows through microtubes. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002), Nr. 17, 3477–3489. <http://www.worldcat.org/oclc/82553809>

- [KKP⁺08] KIM, Pilnam ; KWON, Keon W. ; PARK, Min C. ; LEE, Sung H. ; KIM, Sun M. ; SUH, Kahp Y.: Soft lithography for microfluidics: a review. In: *BIOCHIP JOURNAL* 2 (2008), Nr. 1, S. 1–11. – ISSN 1976–0280
- [KPPK03a] KREYENSCHMIDT, Judith ; PETERS, Nicole ; PETERSEN, Brigitte ; KUNZ, Benno: Forschungsbericht Nr. 106: Erprobung eines Temperatur-Zeit-Indikators im Rahmen von HACCP-Konzepten bei der Verpackung, Lagerung und dem Transport von Frischprodukten. In: *Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL*, (2003), S. 1–115
- [KPPK03b] KREYENSCHMIDT, Judith ; PETERS, Nicole ; PETERSEN, Brigitte ; KUNZ, Benno: Forschungsbericht Nr. 107: Weiterentwicklung von Methoden zur Überprüfung der Einhaltung der Kühlkette bei frischen Lebensmitteln. In: *Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL*, (2003), S. 1–64
- [Lab82] LABUZA, T. P.: *Shelf-Life Dating of foods*. Westport and Conn : Food and Nutrition Pr, 1982. – ISBN 0917678141
- [Lab84] LABUZA, Theodore P.: Application of Chemical Kinetics to Deterioration of Foods. In: *Journal of the Chemical Education* 61 (1984), S. 348–358
- [Leu04] LEUERER, Timm: *Optimierung der induktiven Energieversorgung in passiven Telemetrie-systemen mit Hilfe permeabler Materialien*. Aachen, Rhein-Westphälische Hochschule Aachen, Diss., 2004
- [LGRF97] LIROSSIER, I. ; GAILLARD, F. ; ROMAND, M. ; FELLER, J. F.: Measuring Water Diffusion in Polymer Films on the Substrate by Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Journal of Applied Polymer Science* 66 (1997), Nr. 13, S. 2465–2473
- [Mar94] MARKIN, V. S.: Diffusion in polymers with varying accessibility. In: *International Journal of Polymeric Materials* 25 (1994), S. 29–35
- [MB06] MORTENSEN, Niels A. ; BRUUS, Henrik: Universal dynamics in the onset of a Hagen-Poiseuille flow. In: *PHYSICAL REVIEW E* 74 (2006), S. –. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.74.017301>. – DOI 10.1103/PhysRevE.74.017301
- [Men03] MENDOZA, Teresa F.: *Kinetic Parameter Estimation of Time-Temperature Integrators Intended for Use With Packaged Fresh Seafood*. Florida, Universität Florida, Diss., 2003
- [Men08] MENGES, Georg: *Aufbau- und Verbindungstechnik für in Packstoffen integrierte RFID Funktion (SmartPack): technischer Abschlussbericht*. Singen, 2008

- [MG88] MOSSNER, Linda S. ; GRULKE, Eric A.: Effects of Thermodynamic Models on the Predictions of Free Volume Diffusion Theory for Concentrated Polymer Solutions. In: *Journal of Applied Polymer Science* 35 (1988), Nr. 4, S. 923–936
- [MH61] MÜLLER, F. H. ; HELLMUTH, E.: Permeation, Quellung und Diffusion in Polymeren: Diffusion in 6-Nylon (1. Teil). In: *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* 177 (1961), Nr. 1, S. 1–23
- [MH62] MÜLLER, F. H. ; HELLMUTH, E.: Permeation, Quellung und Diffusion in Polymeren: Diffusion in 6-Nylon (2. Teil). In: *KOLLOID-ZEITSCHRIFT AND ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE* 181 (1962), Nr. 2, S. 97–107
- [MKL98] MARKIN, V. S. ; KOSENKO, R. Y. ; LORDANSKII, A. L.: Diffusion Transport of Water in Hydrophilic Polymers under Free Swelling Conditions. In: *Pharmaceutical Chemistry Journal* 32 (1998), Nr. 7, S. 44–47
- [MLM⁺99] METAYER, M. ; LABBE, M. ; MARAIS, S. ; LANGEVIN, D. ; CHAPPEY, C. ; DREUX, F. ; BRAINVILLE, M. ; BELLARD, P.: Diffusion of Water Through Various Polymer Films: A New High Performance Method of Characterization. In: *Polymer Testing* 18 (1999), Nr. 7, S. 533–549
- [MOB05] MORTENSEN, Niels ; OKKELS, Fridolin ; BRUUS, Henrik: Reexamination of Hagen-Poiseuille flow: Shape dependence of the hydraulic resistance in microchannels. In: *Physical Review E* 71 (2005), Nr. 5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.71.057301>. – DOI 10.1103/PhysRevE.71.057301. – ISSN 1539–3755
- [MOB06a] MORTENSEN, N. A. ; OLESEN, L. H. ; BRUUS, H.: Transport coefficients for electrolytes in arbitrarily shaped nano- and microfluidic channels. In: *NEW JOURNAL OF PHYSICS* 8 (2006), S. –. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/8/3/037>. – DOI 10.1088/1367-2630/8/3/037
- [MOB06b] MORTENSEN, Niels ; OKKELS, Fridolin ; BRUUS, Henrik: Universality in edge-source diffusion dynamics. In: *Physical Review E* 73 (2006), Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.73.012101>. – DOI 10.1103/PhysRevE.73.012101. – ISSN 1539–3755
- [MV01] MEYBERG, Kurt ; VACHENAUER, Peter: *Springer-Lehrbuch*. Bd. 1: *Höhere Mathematik*. 6. Berlin [u.a.] : Springer, 2001. – ISBN 3–540–41850–4
- [MW75] MEINHOLD, P. ; WAGNER, Eberhard: *Mathematik für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Ökonomen und sonstige anwendungsorientierte Berufe*. Bd. 8: *Partielle Differentialgleichungen*. Lizenzausg. Thun [Switzerland] : Verlag H. Deutsch, 1979, c1975. – ISBN 9783871444241
- [MZ99] MASARO, L. ; ZUHU, X. X.: Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. In: *Progress in Polymer Science* 24 (1999), Nr. 5, S. 731–775

- [Nec92] NECHITAILO, V. S.: About the Polymer Free Volume Theory. In: *International Journal of Polymeric Materials* 16 (1992), Nr. 1&4, S. 171–177
- [Ngu04] NGUYEN, Nam-Trung: *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung ; mit 12 Tabellen und 37 Beispielen*. 1. Stuttgart : Teubner, 2004. – ISBN 3–519–00466–6
- [NST98] NSTI (Hrsg.): *Computational Modeling of Microfluid Devices with Free Surface*. 1998 . – ISBN 0–96661–35–0–3
- [NW06] NGUYEN, Nam-Trung ; WERELEY, Steven T.: *Fundamentals and applications of microfluidics*. 2nd. Boston and Mass : Artech House, 2006 <http://opac.nebis.ch/cgi-bin/showAbstract.pl?u20=1580539726>. – ISBN 1–58053–972–6
- [OB04] OERTEL, Herbert ; BÖHLE, Martin: *Strömungsmechanik: Grundlagen, Grundgleichungen, Lösungsmethoden, Softwarebeispiele*. 3. Wiesbaden : Vieweg, 2004 (Studium Technik). – ISBN 3–528–23893–3
- [ONH93] OGAWA, Toshio ; NAGATA, Toshio ; HAMADA, Yoshikazu: Determination of Diffusion Coefficient of Water in Polymer Films by TGA. In: *Journal of Applied Polymer Science* 50 (1993), Nr. 6, 981–987. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070500607>
- [Orz07] ORZINSKI, Martin: *Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung*. Berlin, Technische Universität Berlin, Diss., 2007. <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01dd01/527663387.pdf>
- [PD70] PATTERSON, D. ; DELMAS, G.: Corresponding States Theories and Liquid Models. In: *Discussions of the Faraday Society* (1970), Nr. 49, S. 98–105
- [Pet70] PETROPOULUS, J.H: Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. In: *Journal of Polymer Science: Part A-2* (1970), Nr. 8, 1797–1801. <http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/pol.1970.160081014/asset/160081014ftp.pdf?v=1&t=gvp9aj8&s=35ff831d0009c005711022142251c0c9ad6afede>
- [Phi87] PHILLIES, George D. J.: Dynamics of Polymers in Concentrated Solutions: The Universal Scaling Equation Derived. In: *Macromolecules* 20 (1987), Nr. 3, S. 558–564
- [RL06] RAN LIU, Xiaohao Wang YanyingFeng Guangzhi Wang Jing Liu Hui D.: Theoretical Analytical Flow Model in Hollow Microneedles for Non-forced Fluid Extractions: 2006 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. (2006). <http://www.worldcat.org/oclc/636957340>

- [RMK06] RAWOOL, A. S. ; MITRA, Sushanta K. ; KANDLIKAR, S. G.: Numerical simulation of flow through microchannels with designed roughness. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 2 (2006), Nr. 3, S. 215–221. <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-005-0064-5>. – DOI 10.1007/s10404-005-0064-5. – ISSN 1613-4982
- [SBM⁺96] SEREGIN, A. V. ; BONDAR, V. I. ; MATTES, B. R. ; YAMPOLSKII, Y. P. ; VOLKOV, V. V.: Dual mechanism of equilibrium sorption in polymer systems: A generalized theory. In: *VYSOKOMOLEKULYARNYE SOEDINENIYA SERIYA A & SERIYA B* 38 (1996), Nr. 3, S. 535–544
- [SD90] STELLER, Ryszard ; DANUTA, Zuchowska: Free Volume Theory for Rheological Properties of Polymer Blends. In: *Journal of Applied Polymer Science* 41 (1990), Nr. 7-8, S. 1595–1607
- [SEW70] SEWELL, P. A.: A CONDUCTOMETRIC METHOD FOR MEASURING DIFFUSION COEFFICIENTS OF WATER IN POLYMER FILMS. In: *POLYMER* 11 (1970), Nr. 1, 2-&. doi:10.1016/0032-3861(70)90057-1. – ISSN 0032-3861
- [SK06] STEINKE, M. ; KANDLIKAR, S.: Single-phase liquid friction factors in microchannels. In: *International Journal of Thermal Sciences* 45 (2006), Nr. 11, 1073–1083. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.01.016>. – DOI 10.1016/j.ijthermalsci.2006.01.016. – ISSN 12900729
- [SKW09] SING, Charles E. ; KUNZELMAN, Jill ; WEDER, Christoph: Time-temperature indicators for high temperature applications. In: *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY* 19 (2009), Nr. 1, S. 104–110. – ISSN 0959-9428
- [SSH76] SCHOLLMAYER, E. ; SODNIK, M. ; HERLINGER, H.: Zum Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers im Polymer (Feststoff)-Wasser-System. In: *Colloid and Polymer Science* 254 (1976), Nr. 11, S. 951–956
- [TD07] TYN MYINT U. ; DEBNATH, Lokenath: *Linear partial differential equations for scientists and engineers*. 4. Boston : Birkhäuser, 2007. – ISBN 0-8176-4393-1
- [Tep91] TEPLYAKOV, V. V.: The thermodiffusion analysis of thin polymer films. In: *Thermochimica Acta* 190 (1991), 65–76. http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6THV-44PXX5S-PS-1&_cdi=5292&_user=10177511&_pii=004060319187139N&_origin=mlkt&_zone=rslt_list_item&_coverDate=11%2F01%2F1991&_sk=998099998&wchp=dGLzVzb-zSkWB&md5=ea49b14906d260b0df69ba513d806fd8&ie=/sdarticle.pdf
- [TL89a] TAOUKIS, P. S. ; LABUZA, T. P.: Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products. In: *Journal of Food Science* 54 (1989), Nr. 4, 783–788. <http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1111/j.1365-2621>.

1989.tb07882.x/asset/j.1365-2621.1989.tb07882.x.pdf?v=1&t=gnmwo65y&s=f7c78d7cad9e32d5106b17ac58eef1c55000939d

- [TL89b] TAOUKIS, P. S. ; LABUZA, T. P.: RELIABILITY OF TIME-TEMPERATURE INDICATORS AS FOOD QUALITY MONITORS UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS. In: *Journal of Food Science* 54 (1989), Nr. 4, S. 789–792
- [TOL48] TOLMAN, R. C.: CONSIDERATION OF THE GIBBS THEORY OF SURFACE TENSION. In: *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 16 (1948), Nr. 8, S. 758–774
- [Ton07] TONG, Zhaohui: *Water-based suspension of Polymer Nanoclay Composite Prepared via Miniemulsion Polymerization*. Georgia, Georgia Institute of Technology, Diss., 2007. http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/19763/Tong_Zhaohui_200712_PhD.pdf;jsessionid=5E9A8ACAF397AD532057A6C8CBF98E7A.smart1?sequence=1
- [Tru96] TRUCKENBRODT, Erich: *Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide*. 1. Berlin : Springer, 1996. – ISBN 3–540–58512–5
- [TTC⁺98] TSOKA, S. ; TAOUKIS, P. S. ; CHRISTAKOPOULOS, P. ; KEKOS, D. ; MACRIS, B. J.: Time temperature integration for chilled food shelf life monitored using enzyme-substrate systems. In: *Food Biotechnology* 12 (1998), Nr. 1-2, S. 139–155
- [VA74] VIETH, W. R. ; AMINI, M. A.: GENERALIZED DUAL SORPTION THEORY. In: *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* (1974), S. 49–49. – ISSN 0065–7727
- [VACL77] VIETH, W. R. ; AMINI, M. A. ; CONSTANTINIDES, A. ; LUDOLPH, R. A.: EXTENSION OF DUAL SORPTION THEORY AND ITS RELATION TO TRANSPORT PHENOMENA IN BIOLOGICALLY-ACTIVE MEMBRANES. In: *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY FUNDAMENTALS* 16 (1977), S. 82–87
- [Vaš06] VAŠKO, Karol: *Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften*. München, Technische Universität München, Diss., 2006. <http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=980383110>
- [VCDM89] VRENTAS, J. S. ; CHU, C.-H. ; DRAKE, M. C. ; MEERWALL, E. v.: Predictive Capabilities of a Free-volume Theory for Solvent Self-diffusion Coefficients. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 27 (1989), Nr. 5, S. 1179–1184
- [VD77] VRENTAS, J. ; DUDA, J. L.: Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory. In: *Journal of Polymer Science: Part B Physics* 15 (1977), Nr. 3, S. 403–416

- [Ver91] VERGNAUD, J.M: *Liquid transport processes in polymeric materials: Modeling and industrial applications*. Englewood Cliffs and New Jersey : Prentice Hall, op. 1991. – ISBN 0-13-538315-3
- [VHH76] VIETH, W. R. ; HOWELL, J. M. ; HSIEH, J. H.: DUAL SORPTION THEORY. In: *JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE* 1 (1976), S. 177–220
- [Vie91] VIETH, W. R.: *Diffusion in and through polymers: Principles and applications*. München : Hanser, 1991. – ISBN 3-446-15574-0
- [Was21] WASHBURN, Edward W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *The Physical Review* 17 (1921), Nr. 3, 273–283. http://prola.aps.org/pdf/PR/v17/i3/p273_1
- [Wat64] WATT, I. C.: Determination of Diffusion Rates in Swelling Systems. In: *Journal of Applied Polymer Science* 8 (1964), S. 2835–2842
- [WBS08] WHYMAN, Gene ; BORMASHENKO, Edward ; STEIN, Tamir: The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. In: *Chemical Physics Letters* 450 (2008), Nr. 4-6, S. 355–359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.11.033>. – DOI 10.1016/j.cplett.2007.11.033. – ISSN 00092614
- [Wed97] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4., völlig überarb. und erw. Weinheim : Wiley-VCH, 1997. – ISBN 3527294813
- [Wol05] WOLF, Gunter: *Diffusionsuntersuchungen an (polymer-modifizierten) Mikroemulsionen mittels Feldgradientenimpuls-NMR-Spektroskopie*. Potsdam, Universität Potsdam, Diss., 2005. <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2006/625/pdf/wolf.pdf>
- [WS85] WELLS, John H. ; SINGH, R. P.: Performance evaluation and application of time-temperature indicators for frozen food storage. In: *Journal of Food Science* 50 (1985), 369–371. <http://www.worldcat.org/oclc/82679318>
- [YYT04] YANG, L. J. ; YAO, T. J. ; TAI, Y. C.: The marching velocity of the capillary meniscus in a microchannel. In: *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING* 14 (2004), Nr. 2, S. 220–225. – ISSN 0960-1317
- [ZD92] ZIELINSKI, John M. ; DUDA, J. L.: Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory. In: *AIChE Journal* 38 (1992), Nr. 3, S. 405–415
- [ZMI88] ZAJKOV, Gennadij E. ; MARKIN, V. S. ; IORDANSKIJ, A. L.: *Diffusion of electrolytes in polymers*. Utrecht : VSP, 1988. – ISBN 90-6764-077-8
- [ZRX10] ZENG, Jie ; ROBERTS, Stefan ; XIA, Younan: Nanocrystal-Based Time-Temperature Indicators. In: *Chemistry - A European Journal* 16 (2010), Nr. 42, 12559–12563. DOI: 10.1002/chem.201002665

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Erik Markweg: Unterstützung bei der technologischen Umsetzung und Prozessentwicklung zur Herstellung der Demonstratoren
2. Michael Rothe: Inbetriebnahme eines Messaufbaus zur Bestimmung von Kriechlängen im Rahmen einer Studienarbeit
3. Richard Becker: Inbetriebnahme eines Messaufbaus zur Bestimmung von Kontaktwinkeln im Rahmen seiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Fachgebiet Mikromechanische Systeme

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Reutlingen, 09. September 2015